

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01142756.6

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1357794A

[22] 申请日 2001.12.6 [21] 申请号 01142756.6

[30] 优先权

[32] 2000.12.6 [33] US [31] 09/731,354

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·D·坎普 P·T·艾尔瓦德

R·P·布尔德莱斯 J·L·帕夫拉克

G·J·麦斯维尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 82 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 带有影调增强层的聚烯烃片基显示材料

[57] 摘要

本发明涉及显示材料,它包含:片基,所述片基包含聚烯烃片材,该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层;至少一个顶面感光卤化银层,位于所述片基的顶面;以及至少一个底面感光层,位于所述片基的底面;在所述底面乳剂之下的影调增强层;以及在所述影调增强层之下的防光晕层,其中所述显示材料在显示材料的已显影 Dmin 区域中的光透射介于 35~60%。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 显示材料, 它包含: 片基, 所述片基包含聚烯烃片材, 该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层; 至少一个顶面感光卤化银层, 位于所述片基的顶面; 以及至少一个底面感光层, 位于所述片基的底面; 在所述底面乳剂下面的影调增强层; 以及在所述影调增强层下面的防光晕层, 其中所述显示材料在显示材料已显影 D_{min} 区域中的光透射介于 35~60%。
2. 权利要求 1 的显示材料, 其中所述片基还包含以粘合方式附着到所述孔隙化聚烯烃片材上的非整体聚合物片材。
3. 权利要求 1 或 2 的显示材料, 其中所述光透射介于 38~55%。
4. 权利要求 1~3 中任何一项的显示材料, 还包含位于所述孔隙化漫射层之上的含有白色颜料的层。
5. 权利要求 1~4 中任何一项的显示材料, 其中所述显示材料的劲度介于 100~400 mN。
6. 权利要求 1~5 中任何一项的显示材料, 其中在所述影调增强层之下和在所述防光晕层之中存在着无光珠和电荷控制剂。
7. 权利要求 1~6 中任何一项的显示材料, 其中所述顶面卤化银层与所述底面卤化银层具有基本相同的组成。
8. 成象方法, 包含: 提供显示材料, 它包含: 片基, 所述片基包含聚烯烃片材, 该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层; 至少一个顶面感光卤化银层, 位于所述片基的顶面; 以及至少一个底面感光层, 位于所述片基的底面; 在所述底面乳剂之下的影调增强层; 以及在所述影调增强层之下的防光晕层, 其中所述显示材料在显示材料的已显影 D_{min} 区域中的光透射介于 38~60%; 从顶面对所述显示材料进行图象方式曝光, 将曝光后的显示材料显影, 最后回收显示元件。
9. 权利要求 8 的方法, 其中所述片基还包含以粘合方式附着到所述孔隙化聚烯烃片材上的非整体聚合物片材。
10. 显示材料, 它包含: 片基, 所述片基包含聚烯烃片材, 该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层; 至少一个顶面感光卤化银层, 位于所述片基的顶面; 以及至少一个底面感光层, 位于所述片基的底面; 在所述底面乳剂之下的影调增强层; 其中所述显示材料在显示材料的已显影 D_{min} 区域中的光透射介于 35~60%。

说明书

带有影调增强层的聚烯烃片基显示材料

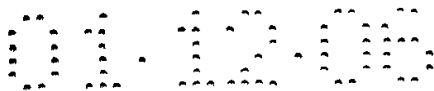
技术领域

5 本发明涉及照相材料。在优选的形式中，本发明涉及照相反射和透射显示用片基材料。

背景技术

技术上已知，照相显示材料用于广告以及照相图象的装饰性显示。鉴于此类显示材料用于广告，因此显示材料的图象质量对所宣传的产品或服务的质量信息的表达至关重要。再有，照相显示图象需要具有高冲击力，因为指望借此将消费者注意力吸引到该显示材料以及所要传达的信息上来。显示材料的典型用途包括在诸如机场、公共汽车和体育场之类的公共场所宣传产品和服务，电影海报以及美术照片。对高品质、高冲击力照相显示材料所要求的属性是略带蓝色的最小密度、耐用性、清晰度以及平整度。成本也很重要，因为显示材料往往比诸如纸上平版印刷图象之类的替代显示材料技术更昂贵。作为显示材料，常规彩色相纸不尽人意，因为它存在着缺乏对操作、照相冲洗以及大幅面图象显示所要求的耐受性。

现有技术照相显示材料历来分为反射或透射两大类。反射显示材料通常是施用有感光卤化银涂层的高度着色的图象支持体。反射显示材料一般用于利用图象传递思想或信息的商业用途。反射显示材料的一个应用实例是在公共场所的产品广告。现有技术反射显示材料已经过优化，以利用反射光提供悦目的图象。透射显示材料用于商业成象用途并通常采用光源进行背光照明。透射显示材料通常是带有感光卤化银和内含式漫射体(掩饰用于提供观看照明的灯的“透背”)的透明支持体，或者是涂有感光卤化银乳剂的基本透明支持体，其需要在材料后面放置漫射屏，以遮掩为介质提供照明的灯的“透背”。现有技术透射显示材料已做了优化，以当图象用各种各样光源背光照明时可提供悦目的图象。由于现有技术反射或透射产品已优化为不是反射显示图象就是透射显示图象，因此制造中必须存在两种单独的产品设计，照相洗印场所必须保持两种显示材料的存货。再有，当透射显示材料使用的背光照明的质量一旦下降，例如当背光光源烧坏或者背光



的输出因老化而减弱时，透射图象将变暗，从而降低图象的商业价值。倘若图象支持体既可当作反射又可当作透射显示材料使用，那就合乎需要了。

5 与照相反射正片材料相比，现有技术透射显示材料采用高覆盖量感光卤化银乳剂来提高图象密度。虽然提高覆盖量的确增加透射空间中的图象密度，但随着覆盖量增加图象显影时间也将延长。典型情况是，高密度透射显示材料的显影时间至少是 110 s，相比之下照相正片材料的显影时间则仅为 45 s 或更短。现有技术高密度透射显示材料在冲洗时会降低显影车间的生产率。再者，涂布高覆盖量乳剂需要
10 乳剂在制造中的额外干燥，这将降低乳剂涂布机的生产率。倘若一种透射显示材料既具有高密度，同时其显影时间又短于 50 s，就合乎需要了。

现有技术聚酯片基反射照相材料采用在其上涂布了感光卤化银乳剂的二氧化钛着色的聚酯片基。WO 94/04961 建议使用含 10~25%
15 二氧化钛的不透明聚酯制作照相支持体。聚酯中的二氧化钛赋予反射显示材料不合需要的乳光外观。二氧化钛着色的聚酯又很昂贵，因为二氧化钛必须分散到整个厚度中，典型范围为 100~180 μm 。按此种方式使用的二氧化钛还使聚酯支持体带上微黄的色调，这对于照相显示材料来说不合乎需要。为当作照相显示材料使用，含二氧化钛聚酯
20 支持体必须染成蓝色以抵消二氧化钛的淡黄色，于是便损失所需的白度，同时也增加显示材料的成本。

现有技术照相显示材料采用聚酯作为支持体的片基。典型情况是，聚酯支持体厚度是 150~250 μm ，以便提供要求的劲度。现有技术照相显示材料一般在支持体的一面上涂以感光卤化银成象层。曝光
25 装置被构造成仅对现有技术显示材料的一面曝光，因此很少考虑印片压纸卷筒的设计。例如，在曝光期间用真空辊来保持介质的曝光装置一般都利用用于真空的狭缝。狭缝起到“黑阱”的作用（在此区域中曝光能量丢失了，并且有弱的二次反射），这在双面涂有药膜的乳剂体系中将导致背面图象不均匀的密度。

30 在美国专利 6,030,756 中，讨论了双面涂有药膜的卤化银成象层作为显示材料的应用。在美国专利 6,030,756 中，顶面和底面图象的曝光是通过对顶面卤化银成象层进行曝光实现的。虽然美国专利



6, 030, 756 中的显示材料的确可形成能提供优异反射和透射图象的卓越图象, 但是美国专利 6, 030, 756 中的显示材料却存在着缺点: 当依抵不均匀反射的压纸卷筒时, 将产生不均匀的背面图象密度。

5 现已发现, 美国专利 6, 030, 756 和 6, 017, 685 所公开的现有技术结构, 当不存在防光晕层时, 会受到某些印片机中的非受控反向散射导致的不均匀密度波动的困扰。显然, 此种不合需要的曝光, 通过加入防光晕层可得到有效控制。然而, 防光晕层的存在, 据发现将大大降低成象效率, 特别是在背面成象层中的。在这种情况下, 与不带防光晕层的元件相比, 曝光量对密度图的曲线形状揭示出位于中常范围的
10 明显拐点, 这将导致显著降低的肩部和最大密度。虽然原则上可能通过在背面成象层中加入银和成色剂来恢复该密度, 但是这样做, 不论从材料成本还是从最大限度地缩短所需的冲洗时间的要求考虑, 都不令人满意。

15 一直存在着对这种改良产品的需要: 在直接观看时, 它应提供明亮的反射图象, 而当背部光照时也能提供足够染料密度的清晰明亮的图象。

发明内容

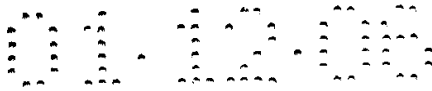
本发明的目的是克服显示材料的缺点。

本发明另一目的是提供优异的低成本和强度更大的显示材料。

20 本发明再一目的是当仅有的曝光光线处于显示元件正面时提供具有足够染料密度的背面图象。

本发明上述及其他目的是由这种显示材料实现的, 它包含: 片基, 所述片基包含聚烯烃片材, 该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层; 至少一个顶面感光卤化银层, 位于所述片基的顶面; 以及至少一个底面感光层, 位于所述片基的底面; 在所述底面乳剂下面的影调
25 增强层; 以及在所述影调增强层下面的防光晕层, 其中所述显示材料在显示材料的已显影 D_{min} 区域中的光透射介于 35 ~ 60%。

本发明上述及其他目的是由这种显示材料实现的, 它包含: 片基, 所述片基包含聚烯烃片材, 该片材包含至少一个孔隙化聚烯烃漫射层; 至少一个感光卤化银层, 位于所述片基的顶面; 以及至少一个
30 感光层, 位于所述片基的底面; 在所述底面乳剂下面的影调增强层; 以及在所述影调增强层下面的防光晕层, 其中所述显示材料在曝光并显影之后在显示材料的已显影 D_{min} 区域中的光透射介于 35 ~ 60%。



本发明提供材料，当成象并显影时，该材料产生在环境正面照明条件下观看时明亮清晰的反射图象，并且该材料提供在用透射光源照明时具有足够染料密度的悦目图象。在一种优选形式中，本发明提供了产品，它可在每面上提供有卤化银图象，然而依然保持单一曝光步骤和短的冲洗时间。

附图说明

图 1 是密度对曝光量的图，表示双面涂有药膜的涂层的方法及得到的感光测定。

图 2 是密度对曝光量的图，表示附加了防光晕层的双面涂药的涂层及其产生的差的色域。

图 3 是密度对曝光量的图，表示向含有防光晕层的双面涂药的涂层附加影调增强层的本发明，以及由此获得的稳健(robust)的感光测定位置。

具体实施方式

本发明与现有技术的做法相比具有许多优点。本发明提供的是强度更大的材料，因为双轴取向聚烯烃片材能提供抗弯刚度。由于材料在其优选形式中在聚合物片材两面都含有卤化银成象层，因此可利用准直光束曝光装置一次曝光成象。由于有两个比较薄的卤化银图象材料层，故本发明元件的显影可快速进行，因为显影液渗透过成象材料薄层很迅速，从而容许商业印片车间中更高的生产率。本发明材料成本较低，因为可采用较薄的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材，这是因为有双轴取向聚烯烃提供强度。本发明材料对曝光装置稳健，因为施加在最底层的材料容许采用不同曝光装置来产生高质量图象。本发明材料容许顶和底成象层同时曝光，同时还防止可能造成图象质量显著下降的印片机反向散射的影响。当图象被盛装在与透射观看使用的照明灯含有一段空气隙的灯箱中时，该介质的结构容许提供悦目的反射图象，同时也提供对透射照明光源的均匀漫射，从而提供悦目的透射图象。本发明材料保证正面和反面形成的染料密度的速度在冲洗后造成的二者之间的速度差，以致当采用状态(status) A 透射光密度测定法测定时，能提供连续和不间断的曲线形状，基本上没有因正面与反面乳剂的不恰当速度偏差所导致的不均一性。片基材料较薄，成本也就较低，并考虑到卷操作效率，因为卷重量更轻、直径更小。倘若使用的片

面存在防光晕层的情况下，实际结果将是，背面图象形成非常低的密度，任何试图提高正面曝光量以改善背面密度的尝试都将导致正面感光层曝光过度，从而降低正面图象品质。这一障碍已被本发明克服，按照本发明，影调增强层被附加到紧邻最底感光层的背面，从而提供

5 可调的“二次曝光”能力，与此同时还容许施加防光晕层以抵御任何因印片机内任何背衬压纸卷筒或杂散背光造成的非均一反射性。现已发现，这些问题可通过在最底感光层和防光晕层之间附加影调增强层而加以解决。影调增强层包含明胶和能反射光却散射极少的组分。合适的材料包括但不限于，二氧化钛、硫酸钡、粘土、碳酸钙，或者合

10 适的聚合物材料。合适的聚合物材料包括中空聚苯乙烯珠，例如 Ropaque™ 珠 (HP-1055, Rohm & Haus)。最优选二氧化钛，它既可是锐钛型也可是金红石型。之所以优选二氧化钛，是因为它成本低，并且不与成象组分起反应。

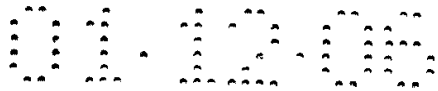
影调增强层可被提供以任何适宜量的二氧化钛或其他光反射材料。通常合适的量为 $0.25 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 。更合适的量介于 $0.75 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 。最佳影调增强和合理成本的优选用量介于 $1.0 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ 。

由于采用了此种影调增强层，背面图象清晰度也得到甚至进一步的改善，以及透射最大密度的总体和令人欣喜的增加，与此同时对正面图象质量没有负面影响。

20 在替代的实施方案中，现已发现，在最底感光层下面的影调增强层可在没有防光晕层的情况下使用，从而能够大大节省银，从而降低产品成本。按此种方式，影调增强层可减少穿过组件 (pack) 的光损失量，并从而减轻来自印片机压纸卷筒的任何非均一背面反射的影响。

25 图 1 的图中，纵轴是密度，单位是状态 A 红/绿/蓝密度；横轴是 \log 曝光量。图 1 是这样生成的：在孔隙化聚合物片基上施涂双面涂药的卤化银涂层，不加防光晕层也不带影调增强层，然后用红、绿和蓝激光对其进行分色曝光，采用了均匀黑色背衬压纸卷筒，随后在常规 RA-4 化学药剂中冲洗并在透射 X-Rite 光密度计上读数。三条曲线，分别是青 2、品红 4 和黄 6。图 1 代表产生合理透射图象质量的

30 现有技术双面涂药的卤化银显示材料的性能。然而，图 1 的材料对具有非均一印片压纸卷筒反射性的那类印片设备不稳健。



在胶片冲洗期间被增溶并除掉，但亲水胶体层本身则不被除掉。在亲水胶态防光晕和滤光层涂布在支持体的与照相元件感光乳剂层相同一面的情况下，滤光染料加入到此类层中的形式通常为：水溶性染料、常规的水包油分散体、填充聚合物胶乳分散体，或者固体颗粒水分散体，例如描述在美国专利 5,657,931 中的那些。其它防光晕方法描述在《研究披露》(Research Disclosure) 的部分 VIII, 1994-09, Item 36544, 部分 I, Kenneth Mason 出版有限公司出版, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND.

10 本文所使用的术语“顶”、“上”和“正”是指面朝曝光光源的那一面。术语“底”、“下”和“背”是指离曝光光源较远的那一面。本文使用的术语“透明”是指让射线透过而没有显著偏向或吸收的能力。在本发明的情况下，“透明”材料被定义为光谱透射大于 90% 的材料。对于照相元件，其光谱透射是透射功率与入射功率之比，并以百分数表示如下： $T_{RGB}=10^{-D} \times 100$ ，其中 D 是照相元件的已冲洗最小密度的红、绿和蓝状态 A 透射密度响应的平均，采用 X-Rite, 310 型(或相当的)照相透射光密度计测定。本文使用的术语“双面涂药的”是指在成象支持体顶面和底面上均涂布感光卤化银。

20 本发明的双轴取向聚烯烃片材的层具有调节到提供最佳透射和反射性能的水平孔隙化、二氧化钛和着色剂。在优选的实施方案中，双轴取向聚烯烃片材被层合到透明聚合物片基上，以实现劲度、高效图象冲洗以及产品操作和显示。本发明的一个重要方面是，成象支持体在顶面和底面上涂有感光卤化银乳剂。此种双面涂药的卤化银涂布，再结合双轴取向片材的光学性能以及二氧化钛层在背面中的明智布置，提供了可接受的照相显示材料。显示材料既可用作反射也可用作透射，因为它具有卓越的二次成象能力，同时又保持防光晕保护。本发明的“双重”显示材料具有重要商业价值在于，现有技术照相显示材料只能用作反射显示或者用作透射显示之用，而只有本发明照相元件才具有在各种各样采用有反光或差示反射性能的背衬压纸卷筒的印片机中按两种模式操作的能力。已发现，在片基每面上的双面涂药的乳剂的覆盖量应大于反射相纸典型乳剂覆盖量的 75% 并小于 175%，最优选介于 100%~150%。

鉴于显示材料既可当作透射也可当作反射使用，因此制造中和在冲洗车间中的库存可以统一起来。再者，调色材料和白色颜料在双轴取向片材中的集中（concentration），容许提高制造效率和降低材料用量，从而降低显示材料的成本。本发明的 a* 和 L* 与高质量透射显示材料的一致。本发明材料的成本将比现有技术材料低，因为在本发明层合片基中使用 102 μm 聚酯片基，相比之下，现有技术照相显示材料则用 178 μm 聚酯。

任何适当的双轴取向聚烯烃片材均可用作本发明层合漫射片基的一部分。优选微孔化复合双轴取向片材是因为，无需使用二氧化钛，孔隙便可提供不透明度。微孔化复合取向片材可通过下法方便地制成：芯与表面层共挤出，然后进行双轴取向，借此在芯层中所含的孔隙引发材料周围形成孔隙。此类复合片材公开在例如美国专利 4,377,616、4,758,462 和 4,632,869 中。

优选的复合片材的芯应占片材总厚度的 15~95%，优选为总厚度的 30~85%。因此，非孔隙化皮层因此应占片材的 5~85%，优选占厚度的 15~70%。

复合片材的密度（比重），按“百分固体密度”表示，可按下式计算：

$$(\text{复合片材密度} / \text{聚合物密度}) \times 100 = \text{固体密度}\%$$

该数值应介于 45~100%，优选 67%~100%。当百分固体密度小于 67% 时，由于拉伸强度的降低，复合片材变得不容易制造，而且它将变得更容易受到物理损伤。

复合片材的总厚度可为 12~100 μm，优选 20~70 μm。若低于 20 μm，微孔化片材将可能不足以厚到将支持体中的任何固有非平面性减至最低限度，并将难以制造。当厚度大于 70 μm 时，无论表面平滑度还是机械性能都看不到什么改善，因此没有什么理由花费额外材料徒然增加成本。

“孔隙”在本文中用来指不存在外加的固体和液体物质，尽管“孔隙”很可能含有气体。留在成品包装片材芯内的孔隙-引发颗粒的直径应为 0.1~10 μm，优选圆形，以便提供要求形状和大小的孔隙。孔隙的尺寸还取决于在纵向和横向的取向程度。在理想情况下，孔隙将呈现由两个相对并且边缘相接触的凹面盘所定义的形状。换句话



说，孔隙往往具有透镜状或双凸的形状。孔隙的取向是，其两个主要尺寸沿片材的纵向和横向排齐。Z-向轴线是次要尺寸，大致等于成孔颗粒的横向直径（cross diameter）尺寸。孔隙通常往往是闭孔，因此实际上不存在供气体或液体穿越的从孔隙化芯一侧通到另一侧的通路。

孔隙引发材料可选自各种各样的材料，其存在量应为约 5~50 wt%，基于芯基体聚合物的重量。优选的是，孔隙引发材料包含聚合物材料。当使用聚合物材料时，它可以是能与构成芯基体的聚合物熔融混合并能随着悬浮体逐渐冷却而形成分散的球形颗粒的聚合物。其例子包括：尼龙分散在聚丙烯中；聚对苯二甲酸丁二醇酯在聚丙烯中；或者聚丙烯分散在聚对苯二甲酸乙二醇酯中。倘若该聚合物是预成形并掺混到基体聚合物中去的，则重要的特征是颗粒的大小和形状。球形是优选的，并且它们可以是中空或实心的。这些球可由交联聚合物构成，选自：具有通式 $\text{Ar}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 的链烯基芳族化合物，其中 Ar 代表芳烃基，或苯系列的芳族卤代烃基，R 是氢或甲基；丙烯酸酯型单体，包括式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})(\text{OR})$ 的单体，其中 R 选自氢以及含有约 1~12 个碳原子的烷基，R' 选自氢和甲基；氯乙烯与偏二氯乙烯，丙烯腈与氯乙烯，溴乙烯，式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{O})\text{COR}$ 的乙烯基酯的共聚物，其中 R 是含有 2~18 个碳原子的烷基；丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸、富马酸、油酸、乙烯基苯甲酸；可通过对苯二甲酸和对苯二甲酸二烷基酯或其成酯衍生物，与系列 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的二醇之间的反应制备的合成聚酯树脂，其中 n 是 2~10 之间的整数，并且在聚合物分子内存在活性烯属键，包括共聚在其中的最高达 20 wt% 的具有活性烯属不饱和度的第二种酸或其酯及其混合物的上述聚酯，以及选自二乙烯基苯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、富马酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯及其混合物的交联剂。

制造该交联聚合物的典型单体的例子包括：苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、乙烯基吡啶、醋酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、乙烯基苄基氯、偏二氯乙烯、丙烯酸、二乙烯基苯、丙烯酰氨基甲基丙磺酸、乙烯基甲苯等。优选的交联聚合物是聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯)。最优选的是聚苯乙烯；而交联剂是二乙烯基苯。



技术上熟知的方法产生形成非均一粒度的颗粒，特征是宽粒度分布。生成的珠粒可通过将横跨原粒度分布范围的珠粒过筛来达到分级。其他诸如悬浮聚合、有限聚结之类的方法将直接生成大小非常均一的颗粒。

5 孔隙引发材料可涂布以促进孔隙化的试剂。合适的试剂或润滑剂包括胶态二氧化硅、胶体氧化铝以及诸如氧化锡和氧化铝之类的金属氧化物。优选的试剂是胶态二氧化硅和氧化铝，最优选二氧化硅。涂有试剂的交联聚合物可通过技术上熟知的程序制备。例如，优选使用常规悬浮聚合方法，其中该试剂加入到悬浮体中。作为该试剂，优选
10 胶态二氧化硅。

孔隙引发颗粒也可以是无机球，包括实心或中空玻璃球、金属或陶瓷珠，或者诸如粘土、滑石、硫酸钡和碳酸钙之类的无机颗粒。重要的是，该材料不与芯基体聚合物发生化学反应造成一个或多个下列问题：
15 (a) 基体聚合物结晶动力学的改变，使之难于取向；(b) 芯基体聚合物的破坏；(c) 孔隙引发颗粒的破坏；(d) 孔隙引发颗粒粘附到基体聚合物上；或者(e) 不希望的反应产物的生成，例如有毒或高度有色部分。孔隙引发材料不应是照相活性的或能恶化使用双轴取向聚烯烃片材的照相元件的性能。

作为顶面上朝向乳剂的双轴取向片材，优选复合片材的双轴取向片
20 材和芯基体聚合物的热塑性聚合物的适合类别包含聚烯烃。合适的聚烯烃包括聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚丁烯及其混合物。也可使用聚烯烃共聚物，包括丙烯或乙烯与单体例如己烯、丁烯和辛烯的共聚物。优选聚丙烯，因为它成本低而且具有令人满意的强度性能。

复合片材的非孔隙化皮层可由与上面列举用于芯基体的相同聚
25 合物材料制造。复合片材可制成具有与芯基体相同的聚合物材料的皮层，或者皮层可具有不同于芯基体的聚合物组成。为达到相容，可采用辅助层来促进皮层与芯的粘附。

最顶皮层或外露表面层的总厚度应介于 $0.20 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ ，优选
30 介于 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。低于 $0.5 \mu\text{m}$ ，则共挤出皮层中的任何固有非平面性可能导致不可接受的颜色改变。当皮层厚度大于 $1.0 \mu\text{m}$ 时，诸如图象分辨率之类的照相光学性能将降低。当皮层厚度大于 $1.0 \mu\text{m}$ 时，为除掉诸如团块、差的彩色颜料分散或污染物之类的污染而需要



过滤的物料体积也将加大。密度为 0.88 ~ 0.94 g/cc 的低密度聚乙烯是顶部皮层优选的材料，因为比起其他诸如聚丙烯和高密度聚乙烯之类的材料，目前使用的乳剂配制物能更好地粘附到低密度聚乙烯上。

可向最顶皮层添加附加物，以改变成象元件的颜色。作为照相应应用，优选略带淡蓝色调的白色片基。该略带淡蓝的色调的添加可采取技术上已知的任何方法实现，包括挤出前的色母粒机械掺混以及已按
5 要求混合比预掺混的蓝着色剂的熔体挤出。优选能耐受超过 320℃ 挤塑温度的彩色颜料，因为皮层共挤出需要大于 320℃ 的温度。本发明使用的蓝着色剂可以是任何着色剂，只要它对成象元件不具有负面影
10 响。优选的蓝着色剂包括酞菁蓝颜料、Cromophtal 蓝颜料、Irgazin 蓝颜料、Irgalite 有机蓝颜料以及颜料蓝 60。

现已发现，可通过共挤出，随后沿宽度和长度方向拉伸而制造出处于紧邻顶乳剂层之下的表面上的非常薄的涂层 (0.2 ~ 1.5 μm)。已发现该层在本性上厚度极其精确，可用于提供所有彩色校正之用，这
15 些校正通常分布在乳剂和相纸片基之间的片材的整个厚度内。该最顶层如此有效，以致校正所需要的总着色剂用量，还不到假如着色剂分散到整个厚度中所需量的一半。着色剂常常因结团和分散不良而造成斑点缺陷。降低图象商业价值的斑点缺陷，用本发明便可得到克服，因为使用的着色剂较少，并且净化着色层的高质量过滤的可行性就大
20 得多，因为含有着色剂的聚合物总体积通常仅为片基纸与感光层之间总聚合物的 2 ~ 10%。

可向本发明顶部双轴取向片材添加附加物，使得当从表面观看双轴取向片材时，成象元件在受到紫外线照射时发出可见光谱范围的光。发出可见光谱内的光线使得该支持体在紫外能量存在下具有要求的
25 背景色。这在图象从户外观看时尤其有用，因为日光就含有紫外线能量并可用来优化消费者或商业用途的图象质量。

优选那些技术上已知能发出蓝色光谱内可见光的附加物。消费者通常青睐由负 b^* 所规定的略带蓝色调的白色，相比之下白色定义为 $0 \pm 1b^*$ 的 b^* 。 b^* 是 CIE 空间中的黄/蓝的尺度。正 b^* 表明黄色，而负
30 b^* 则指出蓝色。在蓝色光谱发光的附加物的加入，能调节支持体的色调，而无需加入会降低图象白度的着色剂。优选的发射介于 $1 \sim 5\Delta b^*$ 单位。 Δb^* 被规定为当某种样品用紫外光源与用不含任何显著紫外能



量的光源照明时所测定出的反射 b^* 之差。 Δb^* 是确定在本发明顶面双轴取向片材中加入荧光增白剂的净效果的优选度量。发射若低于 $1b^*$ 单位，则大多数消费者察觉不出来，因此使得向双轴取向片材为 b^* 性能的这点小增益而加入荧光增白剂不划算。发射若大于 $5b^*$ 单位，就将干扰正片的彩色平衡，使得大多数消费者感觉白色显得过于蓝。

5 本发明优选的附加物是荧光增白剂。荧光增白剂是无色、荧光有机化合物，它吸收紫外光并以可见蓝光形式将它发射出去。例子包括但不限于，4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸的衍生物，香豆素衍生物，例如 4-甲基-7-二乙基氨基香豆素、1,4-双(0-氟基苯乙烯基)苯以及
10 2-氨基-4-甲基苯酚。

荧光增白剂可加入到多层共挤出双轴取向顶部聚烯烃片材中的任何层中。优选的部位是紧靠，或者就在所述片材的外露表面内。这使得荧光增白剂得以高效地集中，从而使得与常规照相支持体相比可使用较少荧光增白剂。当荧光增白剂的要求 wt% 填载量开始接近
15 荧光增白剂迁移到支持体表面在成象层中形成结晶的浓度时，则优选将荧光增白剂加入到紧靠该外露层的层中。当荧光增白剂迁移成为感光卤化银成象体系的问题时，该优选的外露层包含聚乙烯。在这种情况下，从紧靠外露层的层的迁移将显著减少，因而容许使用高得多的荧光增白剂水平来优化图象质量。若将荧光增白剂放在紧邻此种外露
20 层的层中，则可以使用较少花费的荧光增白剂，因为外露层，其基本不含荧光增白剂并防止荧光增白剂的显著迁移。另一种减少不希望的荧光增白剂迁移的优选方法是对紧邻外露表面的层使用聚丙烯。鉴于荧光增白剂与溶解在聚乙烯中相比更容易溶解在聚丙烯中，因此荧光增白剂不大可能从聚丙烯迁移出来。

25 本发明双轴取向片材的微孔化芯还能够在不使用二氧化钛或其他白色颜料情况下增加图象元件的不透明度。在于图象层中形成潜影的印片过程期间，优选顶面与底面成象层的同时曝光，以缩短显影时间和增加图象密度。支持体结构中的二氧化钛具有散射曝光光线的倾向，导致不希望的曝光。孔隙化层，在提供不透明度的同时，也允许
30 光透过，而不会导致不希望的曝光。

双轴取向片材也可含有已知可改善诸或白度和清晰度之类的照相响应的颜料。二氧化钛在本发明中用来改善图象清晰度。所用二氧



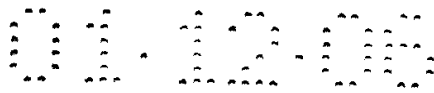
化钛可以是锐钛型或者金红石型。就光学性能而言，优选金红石型，因为它具有独特粒度和几何结构。另外，锐钛型和金红石二氧化钛可掺混起来改善白度和清晰度。成象体系可接受的二氧化钛例子是杜邦化学公司的 R101 金红石二氧化钛和杜邦化学公司的 R104 金红石二氧化钛。能改善照相响应的其他颜料也可用于本发明，例如二氧化钛、硫酸钡、粘土或碳酸钙。

加入本发明双轴取向片材中的二氧化钛优选用量介于 3~18 wt%。二氧化钛低于 2%，难以达到双轴取向片材要求的反射密度。高于 20%，难以达到所要求的透射特性。再有，二氧化钛高于 20% 时，与二氧化钛使用有关的诸如螺杆、模头歧管、模唇等处积垢之类的熔融挤出问题将导致生产效率的下降。

为使显示材料既可作为反射显示也可作为背光照明透射显示材料使用，支持体必须既起到可接受的反射支持体作用，又容许足够光透过以便它也可作为透射材料使用。再有，透射和反射性能必须控制得当，以便照相显示材料能够在其顶面和底面同时曝光。优选的曝光方法是从成象元件的顶面曝光。同时曝光通过使顶面感光涂层曝光，穿透支持体结构，然后使底面感光涂层曝光的光线进行。

由于具有内含式漫射体的透射观看材料所具有的特性(事实是：材料是被盛装或悬吊在观察箱中，而箱含有照明光源，以及照明光源与显示材料之间的空气界面)，容许使用透射更大的显示材料并且在反射模式中看上去仍然足够不透明，同时当以背光模式使用时提供最大的透射。此种透射性(transmissiveness)还使得双面涂药的涂层的成象步骤得以实现，因为透射性增大，容许更多的成象光到达背面感光卤化银乳剂涂层。

本发明双轴取向聚烯烃片材优选的光谱透射小于 50%。光谱透射是透过某材料的光能的量。对照相元件来说，光谱透射是透射功率与入射功率之比，并以百分数表示如下： $T_{RGB}=10^{-D} \times 100$ ，其中 D 是采用 X-Rite, 310 型(或相当的)照相透射光密度计测定的已冲洗最小密度的红、绿和蓝状态 A 透射密度响应的平均。透射越高，材料的不透明度越低。在反射显示材料情况下，图象质量与从图象反射到观看者眼睛里的光的量有关。高光谱透射量的反射图象不能让足够的光达到观察者眼睛，从而导致图象质量的感观损失。光谱透射大于 55% 的反射



图象是反射显示材料不可接受的，因为图象质量将不能与现有技术反射显示材料相匹敌。

5 复合片材的共挤出、骤冷、取向和热变定可通过任何技术上用于生产取向片材的已知方法来实现，例如采用平片材法（flat sheet process）或泡法（bubble）或管法（tubular process）。平片材法涉及共混物通过缝模挤出，然后挤出片材在冷却的流延鼓上迅速骤冷，从而将片材的芯基体聚合物组分和皮层组分骤冷到其玻璃化固化温度以下。随后，已骤冷片材通过在高于基体聚合物玻璃化转变温度但低于熔融温度的温度下沿互相垂直的方向接受拉伸而实现双轴取向。片材可先沿一个方向，然后再沿第二方向拉伸，或者可沿两个方向同时拉伸。拉伸比优选至少是 10:1，其定义是对于纵向与横向的总和，最终长度被除以原长度获得的商。片材经过拉伸后，通过将其加热到足以使聚合物结晶或退火的温度，同时一定程度地限制片材在两个拉伸方向上的回缩而实现其热变定。

15 复合顶部片材，虽然如上所述优选具有至少三个层，即，芯以及每个面上的皮层，但也可提供以用以改变双轴取向片材性能的另外的层。可在双轴取向片材上形成对支持体和照相元件提供改善的粘附性或外观的表面层。双轴取向挤出，希望的话可用多达 10 层进行，借以达到某种特定要求的性能。

20 共挤出并取向过程之后或者在流延与全取向之间，复合片材可用任何数目的涂层进行涂布或处理，其用于改善片材的性能，包括适印性，提供蒸汽阻挡层，使它们可热合，或改善对支持体或对感光层的粘附性。这方面的例子是丙烯酸类涂料，用于适印性；涂布聚偏二氯乙烯，以提供热合性能。另一些例子包括火焰、等离子体或电晕放电处理，用于改善适印性或粘附性。

25 通过在微孔化芯上设置至少一个非孔隙化皮层，使得片材的拉伸强度得到提高，并使它更容易制造。这使得片材能够比全部层都是孔隙化层的片材在更大的宽度和更高的拉伸比下制造。各层的共挤出进一步简化了制造过程。

30 下面是优选的双轴取向片材的结构，其中外露表面层紧邻顶部成象层：

聚乙烯皮层，带蓝颜料
聚丙烯，带二氧化钛和荧光增白剂
聚丙烯微孔化层
聚丙烯底部皮层

5 微孔化复合片材和双轴取向片材在其上进行层合而用于感光卤化银层的层合支持体的支持体可以是任何具有要求透射和劲度性能的材料。本发明照相元件可以在任何合适的照相质量的透明支持体上制造，包括各种各样合成纸如聚苯乙烯的片材，合成高分子量片材如聚丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯、聚苯乙烯、聚酰胺如尼龙；半合成高分子量材料如硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等的片材；氯乙烯的均和共聚物，聚乙烯醇缩乙醛，聚碳酸酯，烯烃的均和共聚物如聚乙烯和聚丙烯，等等。

10 聚酯片材尤其有利，因为它们提供极佳强度和尺寸稳定性。此种聚酯片材是熟知的，广泛应用的，通常由高分子量聚酯制成，高分子量聚酯可通过二元醇与二元饱和脂肪酸或其衍生物之间的缩合反应制备。

15 用于制备此类聚酯的合适二元醇在技术上是熟知的，并且包括任何二元醇，其中羟基基团位于链端碳原子上并含有 2~12 个碳原子，例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己烷二甲醇等等。

20 适合用于制备聚酯的二元酸包括含有 2~16 个碳原子的那些，例如己二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等等。诸如上面举出的那些酸的烷基酯也可使用。其他醇和酸，乃至由它们制备的聚酯和聚酯制备方法，描述在美国专利 2,720,503 和 2,901,466 中。聚对苯二甲酸乙二醇酯是优选的。

25 聚酯支持体的劲度可为约 15 mN~100 mN。优选的劲度介于 20~100 mN。聚酯劲度若小于 15 mN，则不能提供显示材料所要求的劲度，因为它们将难以操作并且不能展平以获得最佳观看效果。聚酯劲度若大于 100 mN，便开始超出冲洗设备的劲度限制，而且对显示材料的性能也没有好处。



而有效地消散。抗静电层可施用到片材片基的一面或两面，作为在感光卤化银乳剂层之下或者在其相反一面上的底层。替代做法是，抗静电层可作为外涂布层施用，或者在乳剂层之上或者在与乳剂层相反的片材片基的一面上，或者二者兼有。在某些应用中，抗静电剂可结合入乳剂层中。替代地，抗静电剂可直接结合到片材片基本身中。

5 有多种多样导电材料可结合到抗静电层中，以产生宽变化范围的电导率。它们可划分为宽的两大类：(i) 离子导电体以及(ii) 电子导电体。在离子导电体中，电荷借助带电物种穿过电解质的体扩散实现转移。这里，抗静电层的电阻率取决于温度和湿度。含有简单无机盐、
10 表面活性剂的碱金属盐、离子导电聚合物、含碱金属盐的聚合物电解质以及胶态金属氧化物溶胶(由金属盐稳定化)的抗静电层，以前在专利文献中有描述，均属于这一范畴。然而，所使用的无机盐、聚合物电解质和低分子量表面活性剂当中，许多为水溶性的，因此在冲洗期间会被浸提出抗静电层，从而导致抗静电功能的损失。采用电子导
15 电体的抗静电层的电导率取决于电子迁移率，而不是离子迁移率，并且不受湿度影响。含有共轭聚合物、半导体金属卤化物盐、半导体金属氧化物颗粒之类的抗静电层，此前已被描述。然而，这类抗静电层通常含有高体积百分数的电子导电材料，它们常常很昂贵并带来不利的物理特性，例如颜色、脆性增加以及对抗静电层的粘附
20 力很差。

在本发明优选实施方案中，显示材料具有位于片基底下和底部感光层之上的抗静电材料。希望具有表面电阻率至少是 $10^{13} \log \Omega/\text{平方}$ 的抗静电剂。在最优选的实施方案中，抗静电材料包含至少一种选自氧化锡和五氧化二钒的材料。

25 当采用聚酯片基或其他透明聚合物片基时，优选利用聚烯烃树脂将微孔化复合片材挤出层合到片基聚合物上。挤出层合的实施过程是，通过在聚酯片材与双轴取向聚烯烃片材之间施涂熔融挤出粘合剂而使本发明双轴取向片材与聚酯片基合在一起，随后让它们在隙
(nip) 中诸如两个辊之间进行压制。熔融挤出粘合剂可在双轴取向
30 片材和片基聚合物进入隙之前施用到二者之一上面。在优选的形式中，粘合剂与双轴取向片材和片基聚合物同时地施用到隙中。用于将双轴取向聚烯烃片材粘附到聚酯片基上去的粘合剂可以是任何适当

材料，只要它对照相元件不具有有害影响。优选的材料是金属茂催化的
5 的乙烯塑性体，将它熔融挤出到隙内在聚合物与双轴取向片材之间。
之所以优选金属茂催化乙烯塑性体是因为它们容易熔融挤出，能很好
地粘附到本发明双轴取向聚烯烃片材上，并且很好地粘附到本发明的
明胶底层涂布的聚酯支持体上。用来将本发明双轴取向片材结合到片
基上的聚合物的挤出，可通过单层或多层的挤出来实现，后者通常称
为共挤出。

本发明聚合物片基也可层合上底面片材，以减少成象元件的翘
10 曲。利用层合在支持体顶面和底面的双轴取向的翘曲控制技术是众所
周知的，描述在美国专利 5,866,282(Bourdelaïs 等人)和美国专利
6,030,742(Bourdelaïs 等人)中。

下面是优选的反射/透射显示支持体的结构，其中成象层施用到
双轴取向聚烯烃片材上：

感光成象层
双轴取向聚烯烃片材
金属茂催化的乙烯塑性体
聚酯片基
感光成象层

15

相对于曝光源，照相元件的顶面可涂布成或者双轴取向聚烯烃片
材在上或者在下。

本文使用的术语“照相元件”是在成象中利用感光卤化银的材
料。照相元件可以是黑白的、单色元件或多色元件。多色元件含有对
20 光谱三个基本区域(primary region)每一区敏感的图象染料形成单
元。每个单元可包含对光谱给定区域敏感的单乳剂层或多个乳剂
层。元件的各层，包括成象单元的层，可按技术上已知的各种顺序排
列。在替代的规格中，对光谱三个基本区域每一区敏感的乳剂可配置
成单一的分段(segmented)层。

25

在本发明显示材料中，在所述成象元件的顶面和底面上设置至少
一个含卤化银和染料形成成色剂的图象层是合适的。虽然将成象层施
涂在顶面和底面之一上，作为照相显示材料已是适当的，但是它不足

以制成对反射显示和对透射显示都达到最佳的照相显示材料。本发明的显示材料中，优选在本发明成象支持体顶面和底面各设置至少一个包含至少一种染料形成成色剂的图象层。将成象层施加到支持体顶面和底面二者上，使得该显示材料不论反射观看还是透射观看图象，都具有所要求的密度。双面涂药的“昼/夜”照相显示材料的显著商业价值表现在，该昼/夜显示材料既可用作反射观看也可用作透射观看。现有技术显示材料被优化成为或者透射观看或者反射观看，而不是二者同时兼得。

现已发现，双面涂药的乳剂覆盖量应处于大于含典型量银和成色剂的反射消费相纸的典型乳剂覆盖量的 75%，并小于其 175% 的范围中。正面覆盖量若小于 75%，据发现，将得不到悦目的反射正片。再有，当背面覆盖量小于 75% 时，将得不到悦目的透射图象。覆盖量之所以不希望大于 175% 是因为，材料花费将增加，还因为在冲洗药液中的显影时间将延长。在更优选的实施方案中，乳剂涂布量应介于典型反射消费者用彩色相纸使用的 100~150%。

本发明显示材料，其中成色剂的量在顶面和底面基本相同的那些是最优选的，因为这使得图象密度达到最佳，同时又使显影时间小于 50 s。而且，在两面涂布基本相同量感光卤化银乳剂还具有另一个好处，即，能平衡成象元件中由照相乳剂中通常见到的吸湿性凝胶收缩和膨胀而导致的图象翘曲。

本发明使用的照相乳剂通常是采用技术上常规方法在胶态基体中沉淀卤化银晶体制成的。胶体一般是亲水性片材形成剂，例如明胶、藻酸或其衍生物。

沉淀步骤中形成的晶体经过洗涤，然后通过以下步骤进行化学和光谱增感：加入光谱增感染料和化学增感剂，继而提供加热步骤，其间提高乳剂温度，一般从 40℃ 到 70℃，并保持一段时间。在制备本发明用乳剂中采取的沉淀和光谱及化学增感方法可以是技术上已知的那些方法。

乳剂的化学增感通常采用诸如下列增感剂：含硫化合物，例如异硫氰酸烯丙基酯、硫代硫酸钠和烯丙基硫脲；还原剂，例如多胺和亚锡盐；贵金属化合物，例如金、铂；以及聚合物试剂，例如聚醚。如上所述，化学增感过程借助热处理来完成。光谱增感是采用染料组合

实现的，染料设计用于可见或红外光谱内的感兴趣波长范围。已知染料在热处理之前以及之后均加入。

光谱增感以后，乳剂利用诸如 bead 和幕式淋涂之类的已知涂布技术涂布在支持体上。

5 本发明使用的卤化银乳剂可包含任意卤化物的分布。因此，它们可包含氯化银、溴化银、溴氯化银、氯溴化银、碘氯化银、碘溴化银、溴碘氯化银、氯碘溴化银、碘溴氯化银以及碘氯溴化银乳剂。然而，优选乳剂主要是氯化银乳剂。所谓主要是氯化银，是指，乳剂颗粒的约 50 mol% 以上是氯化银。优选约 90 mol% 以上是氯化银；最佳约 95

10 mol% 以上是氯化银。

卤化银乳剂可含有任何大小和形态的颗粒。因此，颗粒可采取立方体、八面体、十四面体，或者立方晶格型卤化银颗粒的任何其他天然存在的形态。再有，颗粒可以是不规则的，例如球形颗粒或片状颗粒。优选具有片状或立方形态的颗粒。

15 本发明照相元件可采用的乳剂描述在《照相过程理论》(The Theory of the Photographic Process) 第四版，T.H. James, Macmillan 出版公司，1977，151-152 页。还原增感已知被用于改善卤化银乳剂的照相感光度。虽然还原增感的卤化银乳剂通常表现出良好的照相感光速度，但它们常常存在不令人满意的灰雾和差的贮存

20 稳定性。

还原增感可通过加入还原增感剂，其为能将银离子还原形成金属银原子的化学品，或者通过提供还原环境，例如高 pH(过量氢氧根离子)和/或低 pAg(过量银离子)而有意进行。卤化银乳剂的制备期间，非有意的还原增感也可能发生，例如当迅速加入硝酸银或碱溶液或者

25 在混合不良下形成乳剂颗粒时。还有，卤化银乳剂在诸如硫醚、硒醚、硫脲或氨之类的催熟剂(颗粒生长改良剂)存在下的沉淀往往能促进还原增感。

可在沉淀或光谱/化学增感期间用来使乳剂还原增感的还原增感剂以及环境的例子，包括抗坏血酸衍生物；锡化合物；多胺化合物；

30 以及美国专利 2,487,850、2,512,925 以及英国专利 789,823 所描述的二氧化硫脲基化合物。还原增感剂或还原环境的具体例子，例如二甲胺硼烷、氯化亚锡、胂、高 pH(pH8~11)和低 pAg(pAg1~7)成熟，

时间，其中卤化银乳剂层包含上面所描述的卤化银颗粒。

本发明在其优选实施方案中采用的射线敏感乳剂包含卤化银颗粒(a)含有，基于银，大于50 mol%氯化物，(b)表面面积的50%以上由{100}晶面提供，以及(c)其中心部分占总银的95~99%，并含有选择用以满足每个下列类别要求的两种掺杂剂：(i)满足下式的六配位金属配合物

(I)



其中n是0、-1、-2、-3或-4；M是前沿轨道充满的多价金属离子但不是铀；L₆代表桥连配位体，它们可独立地选择，条件是至少四个配位体是阴离子配位体，并且至少一个配位体是氟基配位体或者比氟基配位体电负性更大的配位体；以及(ii)含噻唑或取代的噻唑配位体的铀配位配合物。

现已相当惊奇地发现，掺杂剂(i)与(ii)的组合比单独采用两种掺杂剂中一种能达到的减轻互易律失效的效果都大。另外，出乎意料的是，掺杂剂(i)与(ii)的组合所达到的互易律失效减轻效果超过当采用每一掺杂剂类别本身时所达到的简单加和。本发明之前从未有人报道或暗示，掺杂剂(i)与(ii)的组合提供较大的互易律失效减轻，尤其是对于高强度和短期间曝光的情况。掺杂剂(i)与(ii)的组合还出乎意料地实现，在相当低铀水平之下的高强度互易性，以及即便当采用常规明胶胶溶剂(例如除低蛋氨酸明胶胶溶剂以外的)的情况下实现高和低强度互易性改善。

在优选的实际应用场合，本发明优点可转化为当每个象素按照与来自图象处理器的数字数据同步地进行顺序曝光时基本无阴影的数字彩色正片图象的提高了的生产量。

在一个实施方案中，本发明代表对电子印片方法的改进。具体地说，本发明在一个实施方案中涉及电子印片方法，它包含让记录元件的射线敏感卤化银乳剂层按逐象素模式在至少 10^{-4} erg/cm²的光化辐射下经受辐照最长达100 μs的时间。本发明在互易律失效方面的改善是通过选择射线敏感卤化银乳剂层实现的。虽然某些本发明实施方案具体地涉及电子印片，但是本发明乳剂和元件的应用不限于此类具体实施方案，已具体地想到，本发明的乳剂和元件也很好地区适用于常

的例子可参见 Olm 等人, 美国专利 5, 503, 970 和 Daubendiek 等人, 美国专利 5, 494, 789 和 5, 503, 971 以及 Keevert 等人, 美国专利 4, 945, 035, 乃至 Murakami 等人, 日本专利申请 Hei-2[1990]-249588, 还有《研究披露》, Item 36736. 可用作类别(ii)掺杂剂
5 六配位配合物的中性和阴离子有机配位体公开在 Olm 等人, 美国专利 5, 360, 712 和 Kuromoto 等人, 美国专利 5, 462, 849 中。

类别(i)掺杂剂优选在至少 50(最优选 75, 最佳 80)%银已经沉淀以后但在颗粒中心部分沉淀完成之前, 引入到氯化物高的颗粒中。优选类别(i)掺杂剂在 98(最优选 95, 最佳 90)%银沉淀之前引入。就充
10 分沉淀后的颗粒结构而言, 类别(i)掺杂剂优选存在于包围着至少 50(最优选 75, 最佳 80)%银并且, 由于更多近中心的银, 占构成氯化物高的颗粒的氯化银的整个中心部分(99%银), 最优选占到 95%, 最佳占到 90%的内壳区域中。类别(i)掺杂剂可在上面界定的整个内壳区域中分布, 或者可以以内壳区域内的一个或多个带(band)的形式
15 加入。

类别(i)掺杂剂可采用任何常规有用的浓度。优选的浓度范围为 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ mol/mol 银, 最优选 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/mol 银。

下列是类别(i)掺杂剂的具体例子:

- (i-1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-2) $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-3) $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-4) $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{-3}$
- (i-5) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$
- (i-6) $[\text{Fe}(\text{吡嗪})(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-7) $[\text{RuCl}(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-8) $[\text{OsBr}(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-9) $[\text{RhF}(\text{CN})_5]^{-3}$
- (i-10) $[\text{In}(\text{NCS})_6]^{-3}$
- (i-11) $[\text{FeCO}(\text{CN})_5]^{-3}$

- (i-12) $[\text{RuF}_2(\text{CN})_4]^{-4}$
- (i-13) $[\text{OsCl}_2(\text{CN})_4]^{-4}$
- (i-14) $[\text{RhI}_2(\text{CN})_4]^{-3}$
- (i-15) $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]^{-3}$
- (i-16) $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OCN})]^{-4}$
- (i-17) $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{-4}$
- (i-18) $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{-4}$
- (i-19) $[\text{Rh}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]^{-3}$
- (i-20) $[\text{Os}(\text{CN})\text{Cl}_5]^{-4}$
- (i-21) $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cl}_3]^{-3}$
- (i-22) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{-1}$

当类别 (i) 掺杂剂带有净负电荷时，应注意，它们在沉淀期间加入到反应容器中时是与相反离子缔合的。相反离子并不重要，因为它在溶液中以离子方式从掺杂剂上解离下来，因此不结合入颗粒中。设想的是已知与氯化银沉淀完全相容的普通相反离子，例如铵和碱金属离子。应指出，同样的说明也适用于类别 (ii) 掺杂剂，其它在下文中说明。

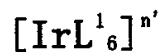
类别 (ii) 掺杂剂是含至少一个噻唑或取代的噻唑配位体的铱配位配合物。缜密的科学研究揭示，VIII族六卤配位配合物能产生深电子阱，例如可参见 R. S. Eachus, R. E. Graves 和 M. T. Olm, 《化学物理会报》(J. Chem. Phys.) 卷 69, 4580 ~ 7 页 (1978) 以及 Physica Status Solidi A, 卷 57, 429 ~ 37 (1980) 以及 R. S. Eachus 和 M. T. Olm 的 Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. Phys. Chem., 卷 83, 3, 3 ~ 48 页 (1986)。在本发明实施中应用的类别 (ii) 掺杂剂，据信能产生这类的深电子阱。噻唑配位体可取代上任何不妨碍掺杂剂结合到氯化银颗粒中去的照相可接受的取代基。范例取代基包括低级烷基 (例如，含 1 ~ 4 个碳原子的烷基基团)，具体地说，甲基。可用于本发明的取代的噻唑配位体的具体例子是 5-甲基噻唑。类别 (ii) 掺杂剂优选是这样的铱配位配合物，它所具有的每一个配位体都具有比氰基配位体大的电正性。在尤其优选的形式中，构成类别 (ii) 掺杂剂的配位

配合物的其余非噻唑或非取代的噻唑配位体是卤素配位体。

具体打算从 Olm 等人，美国专利 5,360,712、Olm 等人，美国专利 5,457,021，以及 Kuromoto 等人，美国专利 5,462,849 所公开的含有机配位体的配位配合物中选择类别 (ii) 掺杂剂。

5 在优选的形式中，作为类别 (ii) 掺杂剂，打算采用满足下式的六配位配合物：

(II)



其中

10 n' 是 0、-1、-2、-3 或 -4；以及

L_6 代表六个可独立选择的桥连配位体，条件是至少四个配位体是阴离子配位体，配位体中每一个具有比氨基配位体更大的电正性，并且至少一个配位体包含噻唑或取代的噻唑配位体。在尤其优选的形式中，至少四个配位体是卤素配位体，例如氯或溴配位体。

15 类别 (ii) 掺杂剂优选在至少 50 (最优选 85，最佳 90)% 银已经沉淀以后但在颗粒中心部分沉淀完成之前，引入到氯化物高的颗粒中。优选类别 (ii) 掺杂剂在 99 (最优选 97，最佳 95)% 银沉淀之前引入。就充分沉淀后的颗粒结构而言，类别 (ii) 掺杂剂优选存在于包围着至少 50 (最优选 85，最佳 90)% 银并且，由于更多近中心的银，占构成
 20 氯化物高的颗粒的卤化银的整个中心部分 (99% 银)，最优选占 97%，最佳占 95% 的内壳区域中。类别 (ii) 掺杂剂可在上面界定的整个内壳区域中分布，或者可以以内壳区域内的一个或多个带的形式加入。

类别 (ii) 掺杂剂可以采用任何常规有用的浓度。优选的浓度范围介于 $10^{-9} \sim 10^{-4}$ mol/mol 银。银的最优选使用浓度是 $10^{-8} \sim 10^{-5}$
 25 mol/mol 银。

类别 (ii) 掺杂剂的具体例子如下：

- (ii-1) $[\text{IrCl}_5(\text{噻唑})]^{-2}$
- (ii-2) $[\text{IrCl}_4(\text{噻唑})_2]^{-1}$
- (ii-3) $[\text{IrBr}_5(\text{噻唑})]^{-2}$
- (ii-4) $[\text{IrBr}_4(\text{噻唑})_2]^{-1}$
- (ii-5) $[\text{IrCl}_5(5\text{-甲基噻唑})]^{-2}$
- (ii-6) $[\text{IrCl}_4(5\text{-甲基噻唑})_2]^{-1}$
- (ii-7) $[\text{IrBr}_5(5\text{-甲基噻唑})]^{-2}$
- (ii-8) $[\text{IrBr}_4(5\text{-甲基噻唑})_2]^{-1}$

5 在本发明一个优选的方面，在采用品红染料形成成色剂的层中，类别(ii)掺杂剂与 $\text{OsCl}_5(\text{NO})$ 掺杂剂的组合，据发现产生了优选的结果。

显示本发明优点的乳剂，可通过利用上面所描述的类别(i)与(ii)掺杂剂的组合对{100}晶面占大多数(>50%)的常规氯化物高的卤化银颗粒的沉淀进行改性来制成。

10 沉淀的卤化银颗粒含有基于银大于 50 mol%氯化物。优选颗粒基于银含有至少 70 mol%氯化物，最佳至少 90 mol%氯化物。碘化物可存在于颗粒中，最高至其溶度极限，其在典型沉淀条件下在碘氯化银颗粒中，基于银约 11 mol%。对大多数照相用途而言优选的是，将碘化物限制在基于银小于 5 mol%碘化物，最优选小于 2 mol%碘化物。

15 溴化银与氯化银可按任何比例混溶。因此，总卤化物中除去氯化物和碘化物之外的任何部分，最高至 50 mol%，可以是溴化物。对于彩色反射正片(即，彩色相纸)用途，溴化物一般限制在基于银小于 10 mol%，碘化物限制在基于银小于 1 mol%。

20 在广泛使用的形式中，氯化物高的颗粒沉淀形成立方颗粒——也就是，具有{100}主晶面、各边等长的颗粒。实际上，成熟效应通常使颗粒的边角在一定程度上变圆。然而，除非在极端成熟条件下，总颗粒表面面积的基本 50%以上由{100}晶面占据。

氯化物高的十四面体(tetradecahedral)颗粒是立方颗粒的常见变体。此类颗粒含有 6 个{100}晶面和 8 个{111}晶面。十四面体颗粒，只要大于 50%的总表面面积由{100}晶面占据，便属于本发明预

期之内。

虽然通常做法是避免或最大限度减少碘化物加入到彩色相纸使用的氯化物高的颗粒中，但是最近观察到，具有{100}晶面以及，某些情况下一个或多个{111}晶面的碘氯化银颗粒，可提供格外好的水平
5 5 的感光速度。在这类乳剂中，碘化物的总加入浓度基于银为 0.05 ~ 3.0 mol%，颗粒具有大于 50 埃的表面壳，其基本上不含碘化物，还具有包围着占总银至少 50% 的核的最高碘化物浓度的内壳。此类颗粒结构描述在 Chen 等人的 EP0 0718 679 中。

在另一种改进形式中，氯化物高的颗粒可采取具有{100}主晶面
10 10 的片状颗粒形式。优选的高氯化物{100}片状颗粒乳剂是片状颗粒占总颗粒投影面积的至少 70(最优选至少 90)% 的乳剂。优选的氯化物高的{100}片状颗粒乳剂的平均纵横比至少是 5(最优选至少大于 8)。片状颗粒的厚度一般小于 0.3 μm ，优选小于 0.2 μm ，最佳小于 0.07 μm 。高氯化物{100}片状颗粒乳剂及其制备公开在 Maskasky，美国专利
15 15 5, 264, 337 和 5, 292, 632; House 等人，美国专利 5, 320, 938; Brust 等人，美国专利 5, 314, 798 以及 Chang 等人，美国专利 5, 413, 904 中。

主要为{100}晶面的氯化物高的颗粒一旦与上述类别(i)和(ii)掺杂剂的组合一起沉淀以后，可采取任何常规的方便形式进行化学和
20 20 光谱增感以及随后加入常规附加物以便使乳剂适合特定成象用途。这些常规特征列举在上面提到的《研究披露》，Item 38957 中，具体是：

- III. 乳剂洗涤;
- IV. 化学增感;
- 25 25 V. 光谱增感和减感;
- VII. 防灰雾剂和稳定剂;
- VIII. 吸收和散射材料;
- IX. 涂层及物理性质改良附加物; 以及
- X. 染料成象剂和改良剂。

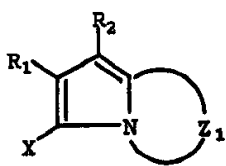
30 30 可引入一些另外的卤化银以促进化学增感，典型地基于总银为小于 1%。还应知道，可通过外延生长方式在宿主(host)颗粒的选择部位上沉积卤化银，以增加颗粒感光度。例如，具有角取向生长的氯

化物高的 {100} 片状颗粒在 Maskasky 的美国专利 5,275,930 中做了描述。为提供一个清楚的界定，术语“卤化银颗粒”在本文中被用来包括形成颗粒最高至形成颗粒的最终 {100} 晶面所需要的银。后来沉积的不覆盖住以前形成的占颗粒表面面积至少 50% 的 {100} 晶面的卤化银，则不包括在形成卤化银颗粒的总银的计算中。因此，形成选定部位取向生长的银不是卤化银颗粒的一部分，而沉积并提供颗粒的最终 {100} 晶面的卤化银才包括在形成颗粒的总银中，即便当它在组成上显著不同于此前沉淀的卤化银时也如此。

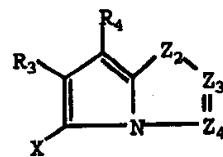
图象染料形成成色剂可包括在元件中，例如与已氧化彩色显影剂起反应时生成青色染料的成色剂，它们在下列代表性专利和出版物中做了描述：美国专利 2,367,531、2,423,730、2,474,293、2,772,162、2,895,826、3,002,836、3,034,892、3,041,236、4,883,746 和“Farbkuppler-Eine Literature Übersicht”，发表在 Agfa Mitteilungen, Band III, 156-175 页(1961)中。优选此类成色剂是在与已氧化彩色显影剂起反应时生成青色染料的酚类和萘酚类。也优选的青色成色剂在例如欧洲专利申请 491,197、544,322、556,700、556,777、565,096、570,006 和 574,948 中有所描述。

典型的青色成色剂由下式代表：

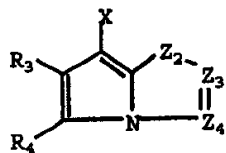
20



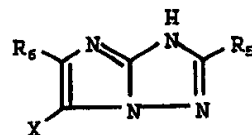
青-1



青-2



青-3

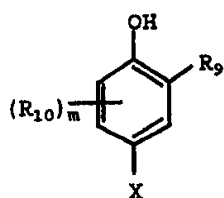


青-4

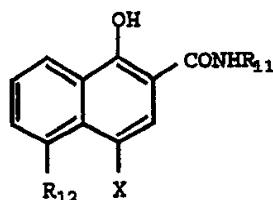
其中 R_1 、 R_5 和 R_6 各自代表氢或取代基； R_2 代表取代基； R_3 、 R_4 和 R_7 各自代表电子吸引基团，其 Hammett 取代基常数 σ_{para} 等于或大于 0.2 并且 R_3 和 R_4 的 σ_{para} 值之和等于或大于 0.65； R_6 代表电子吸引基团，其 Hammett 取代基常数 σ_{para} 等于或大于 0.35；X 代表氢或偶合-离去 (coupling-off) 基团； Z_1 代表为形成具有至少一个离解

(dissociative) 基团的含氮六元杂环所需要的非金属原子; Z_2 代表 $-C(R_7)=$ 和 $-N=$, Z_3 和 Z_4 各自代表 $-C(R_8)=$ 和 $-N=$.

更为优选的是下式的青色成色剂:



青-5



青-6

5

其中 R_9 代表取代基 (优选氨基甲酰基、脲基或酰胺基基团); R_{10} 代表取代基 (优选独立地选自卤素、烷基和酰胺基基团); R_{11} 代表固定 (ballast) 取代基; R_{12} 代表氢或取代基 (优选酰胺基或亚磺酰氨基基团); X 代表氢或偶合-离去基团; m 是 1~3.

10

离解基团具有酸性质子, 例如 $-NH-$ 、 $-CH(R)-$ 等, 优选在水中具有 3~12 的 pK_a 值. Hammett 法则是一个经验法则, 由 L. P. Hammett 在 1935 年提出, 用以定量地讨论取代基对其上带有该取代基的苯衍生物的反应或平衡的影响. 该法则目前已得到普遍公认. Hammett 取代基常数的数值可查到或测定, 这在文献中有述. 例如, 可参见 C. Hansch 和 A. J. Leo, 《医学化学杂志》(J. Med. Chem.) 16, 1207 (1973); 《医学化学杂志》20, 304 (1977); 以及 J. A. Dean, 《Lange 化学手册》(Lange's Handbook of Chemistry), 第 12 版 (1979) (McGraw-Hill).

15

另一类优选的青成色剂是“NB 成色剂”, 它是能与显影剂 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(2-甲烷亚磺酰氨基乙基)苯胺倍半硫酸盐水合物偶合而形成染料的成色剂, 对该染料而言, 当用染料在癸二酸二正丁酯溶剂中的 3%w/v 溶液“旋转涂布”时, 其吸收光谱的左带宽 (LBW) 比同一染料在乙腈中的 3%w/v 溶液的 LBW 至少小 5 nm. 染料光谱曲线的 LBW 是光谱曲线的左边与在半极大值密度处测定的最大吸收的

25

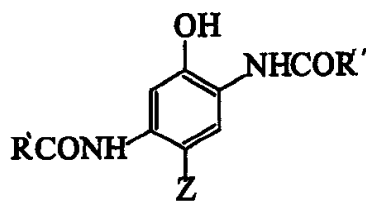
波长之间的距离.

“旋转涂布”样品的制备是, 首先制备染料在癸二酸二正丁酯溶剂中的溶液 (3%w/v). 如果染料不溶解, 则加入一些二氯甲烷达到溶解. 溶液经过滤, 并将 0.1~0.2 mL 施用到透明聚对苯二甲酸乙二醇

酯支持体(约 4 cm x 4 cm)上, 并采用由 Headway Research 公司, Garland, TX 供应的 No. EC101 型旋涂设备在 4,000 RPM 下旋转涂布。随后记录如此制备的染料样品的透射光谱。

5 优选的“NB 成色剂”所形成的染料, 其在癸二酸二正丁酯中在“旋转涂敷”时的吸收光谱的 LBW 至少 15nm, 优选至少 25nm 低于同一染料在乙腈中的 3% (w/v) 溶液中的值。

在优选的实施方案中, 本发明使用的青成色“NB 成色剂”具有式 (IA)



(IA)

10

其中

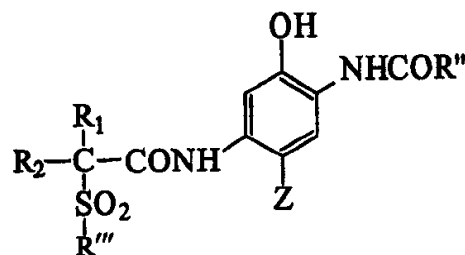
R' 和 R'' 是为使成色剂成为如本文规定的“NB 成色剂”而选择的取代基; 以及

15 Z 是氢原子或者可被成色剂与已氧化彩色显影剂的反应断裂的基团。

通式 (IA) 的成色剂是 2,5-二酰氨基酚类青成色剂, 其中取代基 R' 和 R'' 优选独立地选自未取代的或取代的烷基、芳基、氨基、烷氧基和杂环基团。

在另一优选的实施方案中, “NB 成色剂”具有式 (I):

20



(I)

其中

R''和 R'''独立地选自未取代的或取代的烷基、芳基、氨基、烷氧基和杂环基团，并且 Z 按前面的规定；

R₁和 R₂独立地是氢或未取代的或取代的烷基；以及

典型情况是，R''是烷基、氨基或芳基，合适的是苯基。合乎需要的 R'''是烷基或芳基或者含一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子的 5-10 元杂环，环基团可以是未取代或取代的。

在优选的实施方案中，式(I)的成色剂是 2,5-二酰氨基酚，其中 5-酰氨基部分是α位被特定砜(-SO₂-)基团取代的羧酸的酰胺，例如可参见美国专利 5,686,235。砜部分可以是未取代或取代的烷基砜或杂环砜或者它是芳基砜，优选是取代的，特别是在间和/或对位上。

具有式(I)或(IA)的这类结构的成色剂包含这样的青成色“NB成色剂”：它能生成在吸收曲线的短波长侧具有非常轮廓鲜明染料色调的图象染料，曲线有着向短波长位移且通常位于 620~645 nm 的吸收最大值(λ_{max})，其理想地适合用来在彩色相纸中产生极佳的彩色再现和高色饱和度。

参见式(I)，R₁和 R₂独立地是氢或者未取代的或取代的烷基，优选具有 1~24 个碳原子，尤其是 1~10 个碳原子，合适的是甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基或癸基或者取代以一个或多个氟、氯或溴原子的烷基，例如三氟甲基基团。合适的是，R₁和 R₂至少之一是氢原子，而倘若 R₁和 R₂当中只有一个是氢原子，则另一个优选是 1~4 个碳原子的烷基，更优选 1~3 个碳原子，希望是 2 个碳原子。

这里以及本文通篇使用的术语“烷基”，除非另行具体规定，指未取代或取代的直链或支链的烷基，包括链烯基，并包括芳烷基和环状烷基，包括环烯基，具有 3~8 个碳原子，而术语“芳基”则包括特别是稠合芳基。

在式(I)中，R''宜于是未取代或取代的氨基、烷基或芳基，或者含一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子的 5-10 元杂环，该环可以是未取代或取代的，但更合适的是未取代或取代的苯基。

芳基或杂环的适合取代基的例子包括氟基、氯代、氟代、溴代、碘代、烷基-或芳基-羰基、烷基-或芳基-氧羰基、酰胺基、烷基-或芳基-酰胺基、烷基-或芳基-磺酰基、烷基-或芳基-磺酰氧基、烷基-或芳基-氧磺酰基、烷基-或芳基亚砷、烷基-或芳基-氧磺酰基、烷基

氟甲基或七氟丙基。

合适的是，上述取代基具有 1~30 个碳原子，更优选 8~20 个脂族碳原子。希望的取代基是 12~18 个脂族碳原子的烷基基团，例如十二烷基、十五烷基或十八烷基或 8~18 个脂族碳原子的烷氧基基团，例如十二烷氧基和十六烷氧基，或者卤素例如间位或对位的氯基团，羧基或亚磺酰氨基。任何此类基团均可含有间隔杂原子，例如氧，从而形成例如聚醚。

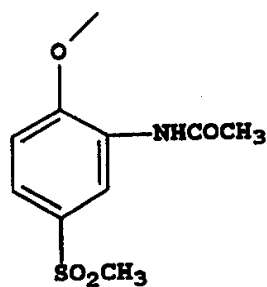
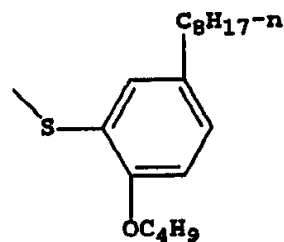
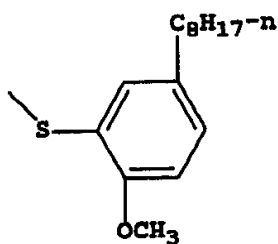
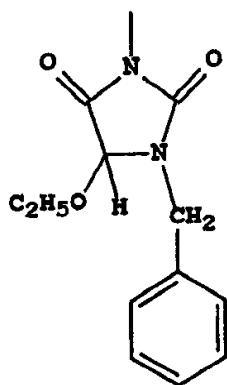
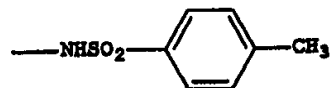
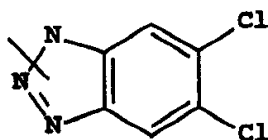
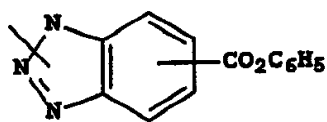
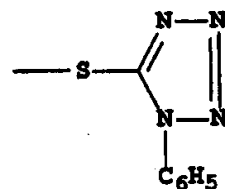
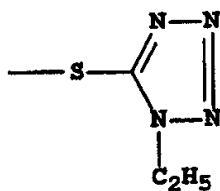
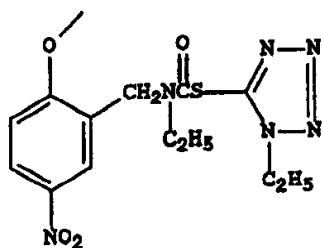
在式 (I) 或 (IA) 中，Z 是氢原子或者可通过成色剂与已氧化彩色显影剂的反应分裂掉的基团，在照相技术上称之为“偶合-离去基团”的那些基团，优选是氢、氟、氯、取代的芳氧基或巯基四唑，更优选氢或氟。

此类基团是否存在将决定成色剂的化学当量度 (equivalency)，即，它究竟是 2-当量还是 4-当量的成色剂，并且其具体的特性可改变成色剂的反应性。此类基团可对涂有成色剂的层或照相记录材料的其他层起有利影响：在从成色剂上脱下以后，起到例如染料形成、染料色调调节、显影加速或抑制、漂白加速或抑制、电子转移促进、彩色校正等之类的作用。

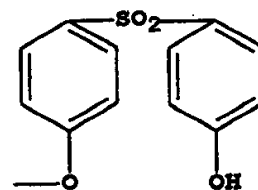
此类偶合-离去基团的代表性类别包括，例如卤素、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、磺酰氧基、酰氧基、酰基、杂环亚磺酰氨基、杂环基硫代、苯并噻唑基、膦酰氧基、烷基硫代、芳基硫代以及芳基偶氮。在现有技术中这些偶合-离去基团在例如美国专利 2,455,169、3,227,551、3,432,521、3,467,563、3,617,291、3,880,661、4,052,212 和 4,134,766；以及英国专利和公开的申请 1,466,728、1,531,927、1,533,039、2,066,755A，以及 2,017,704A 中作了描述。卤素、烷氧基和芳氧基基团是最合适的。

具体偶合-离去基团的例子是：

-Cl, -F, -Br, -SCN, -OCH₃, -OC₆H₅, -OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OH,
 -OCH₂C(O)NHCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂C(O)NHCH₂CH₂OC(=O)OCH₃,
 -P(=O)(OC₂H₅)₂, -SCH₂CH₂COOH,



, 以及

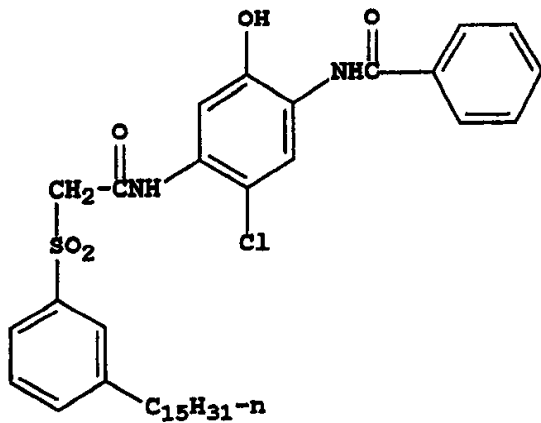


典型情况是，偶合-离去基团是氯原子、氢原子或对甲氧基苯氧基基团。

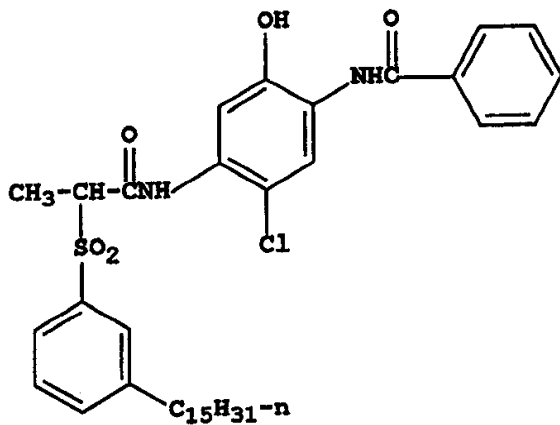
- 5 重要的是，选择该取代基基团，为的是使分散着成色剂的有机溶剂中的成色剂和得到的染料充分地固定。固定可通过在取代基基团的一或多个中提供疏水取代基来达到。一般而言，固定基是有机基团，其大小和构型能赋予成色剂分子以足够的体积和水不溶性，从而使成

色剂基本上不能从照相元件中涂布有其的层扩散出去。因此，应恰当地选择取代基的组合，以便满足这些要求。为了有效，固定基一般应含有至少 8 个碳原子，典型含有 10~30 个碳原子。合适的固定也可通过提供组合起来满足上述要求的多个基团来实现。在本发明优选实施方案中，式 (I) 中的 R_1 是小的烷基或氢。因此，在这些实施方案中，固定基将主要定位为其他基团的一部分。再有，即便当偶合-离去基团 Z 含有固定基团时，通常也需要固定其他取代基，因为 Z 在偶合时将从分子上消除；因此，最有利的方式是将固定基提供为除 Z 以外其它基团的一部分。

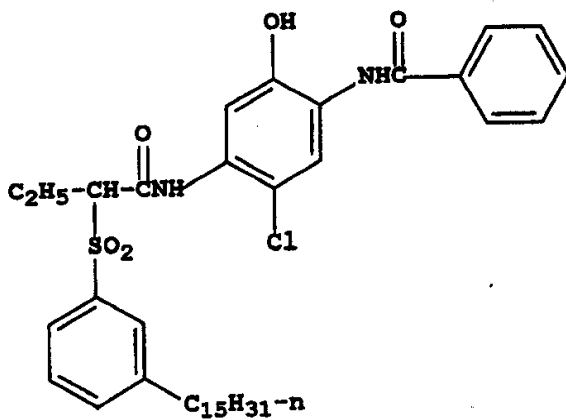
10 下面的例子进一步说明本发明使用的优选青成色剂。但并不是说本发明限于这些例子。



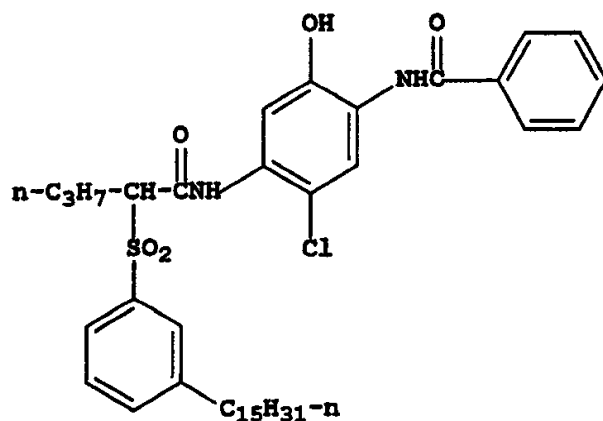
IC-1



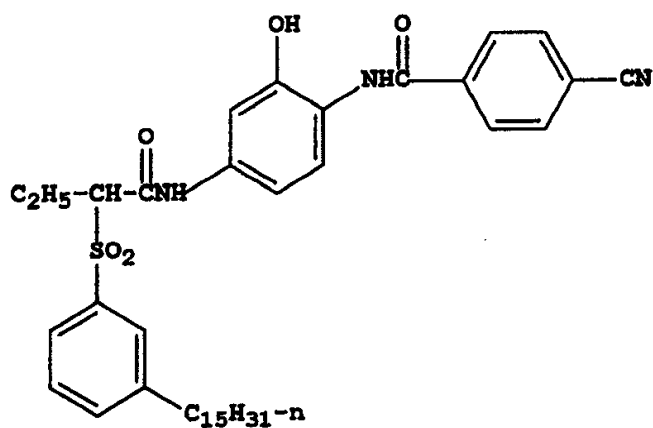
IC-2



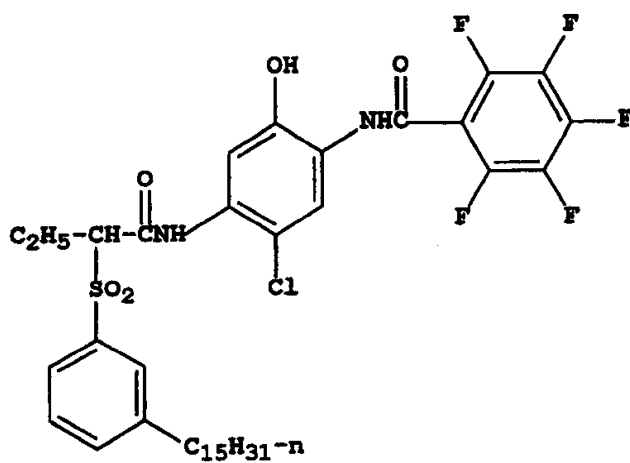
IC-3



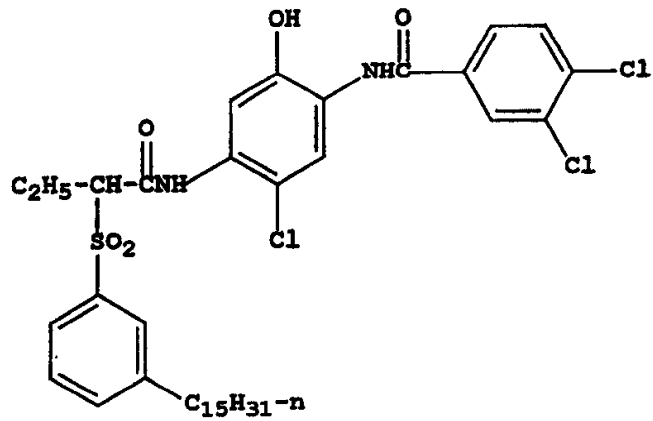
IC-4



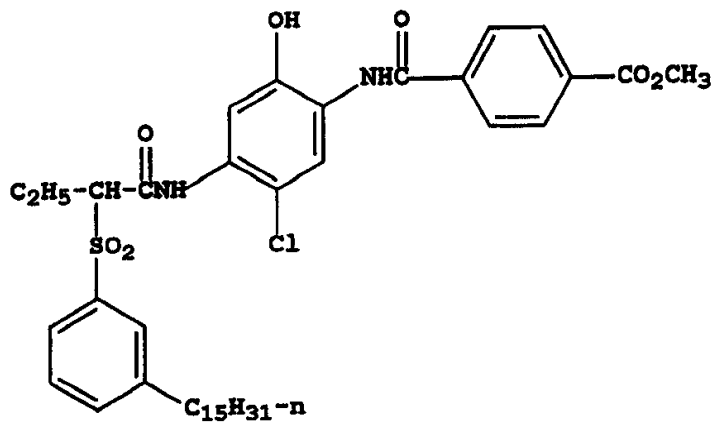
IC-5



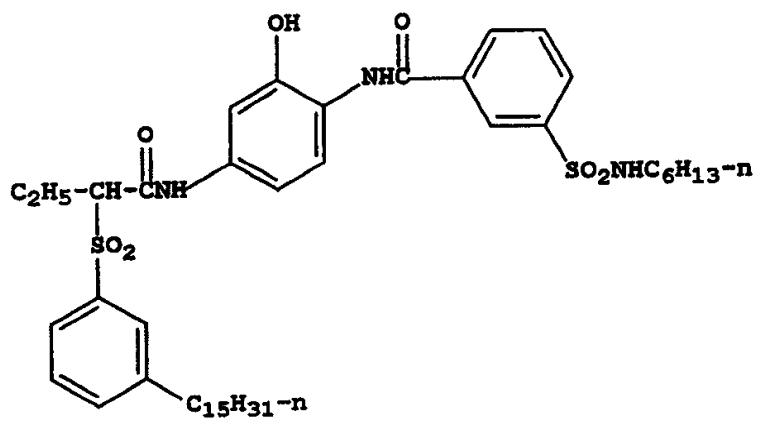
IC-6



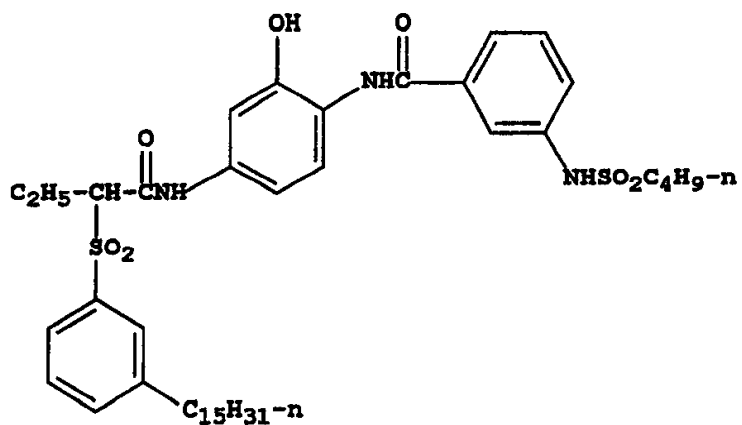
IC-7



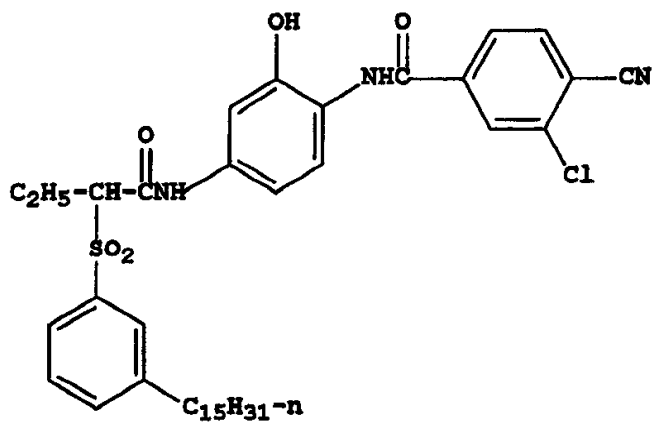
IC-8



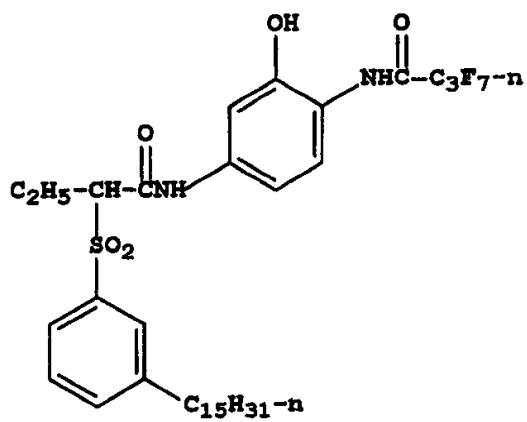
IC-9



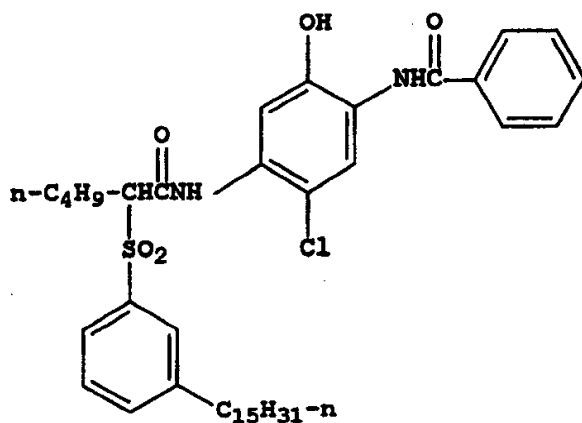
IC-10



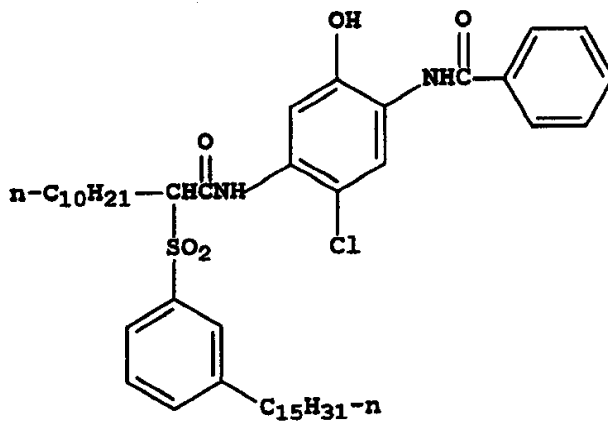
IC-11



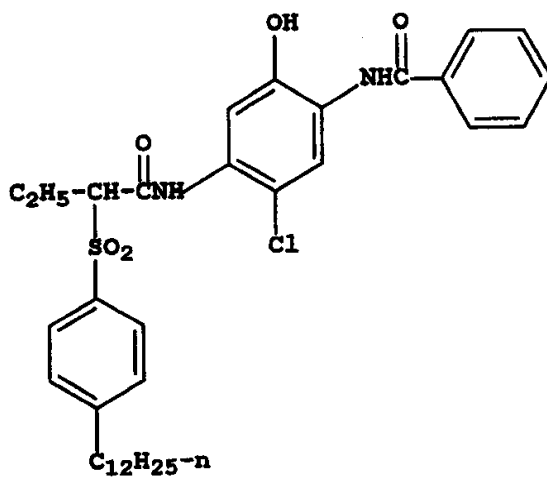
IC-12



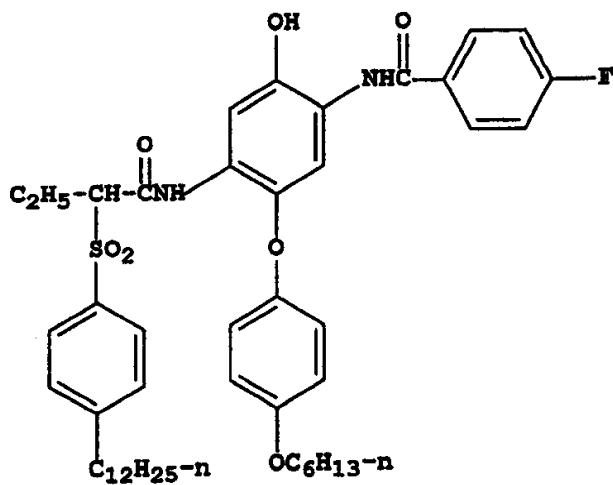
IC-13



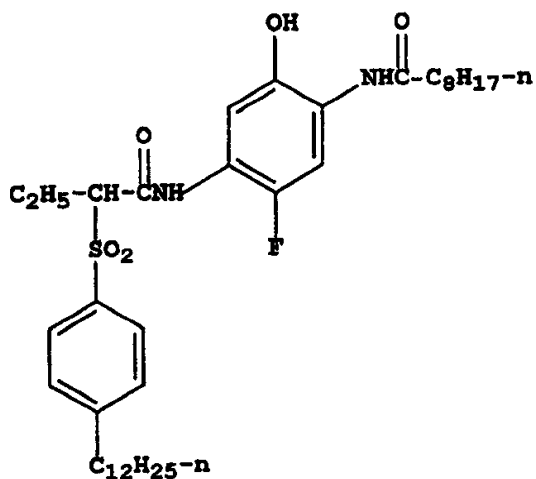
IC-14



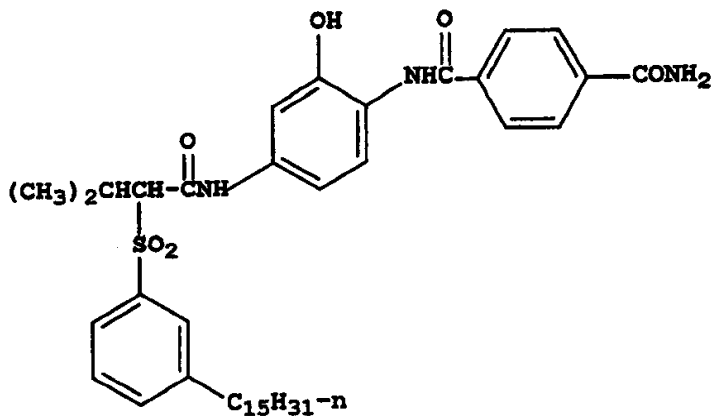
IC-15



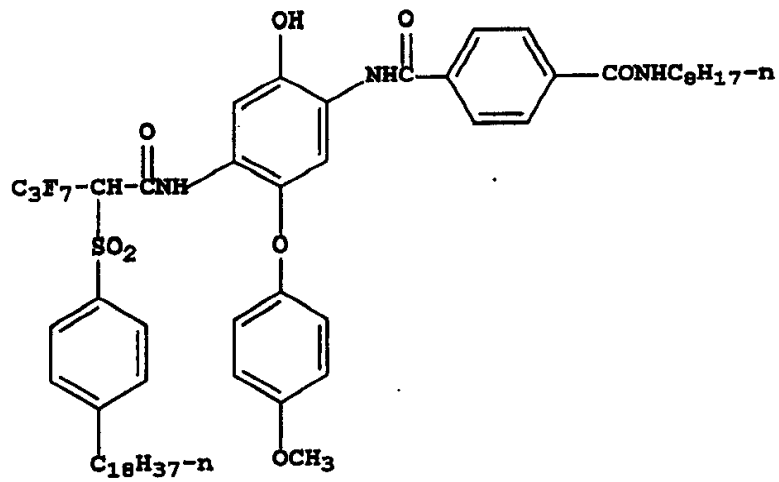
IC-16



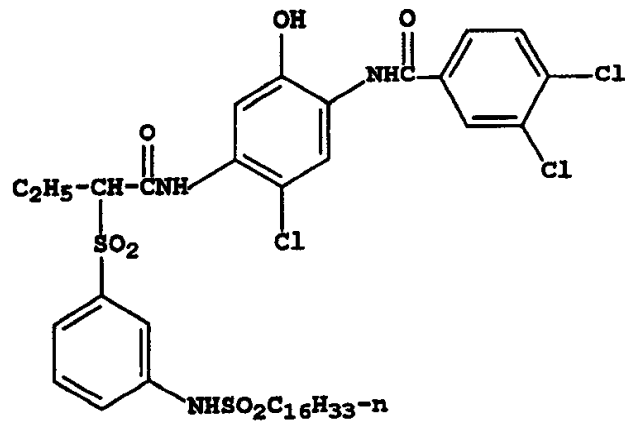
IC-17



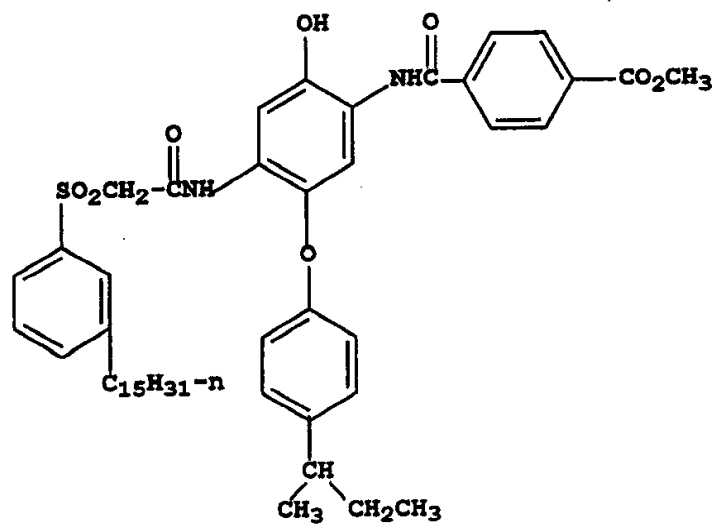
IC-18



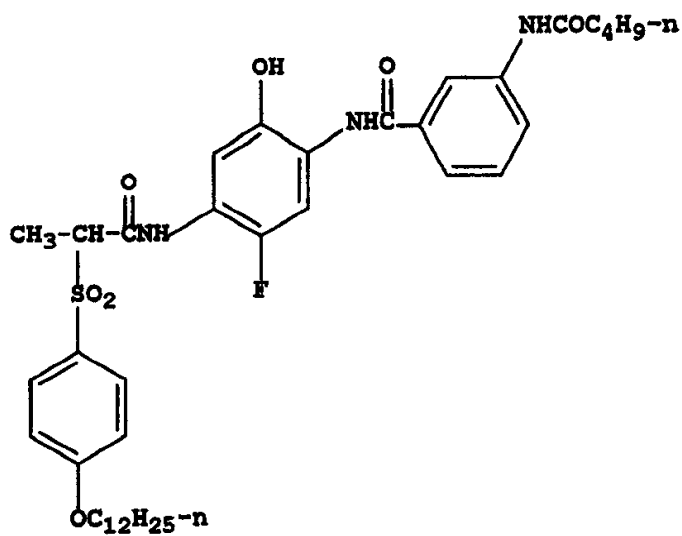
IC-19



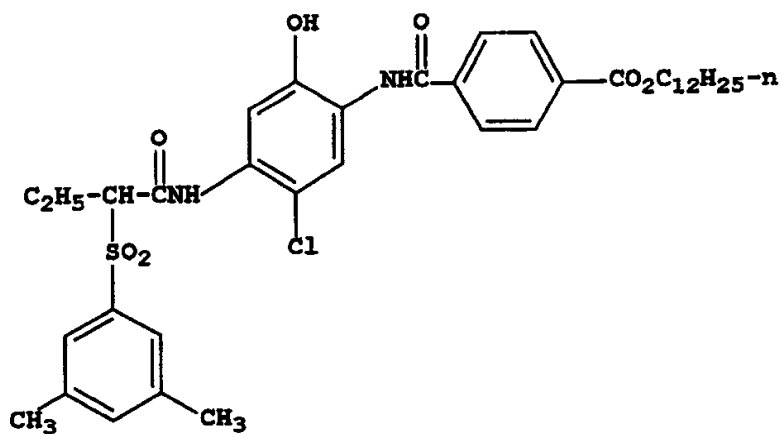
IC-20



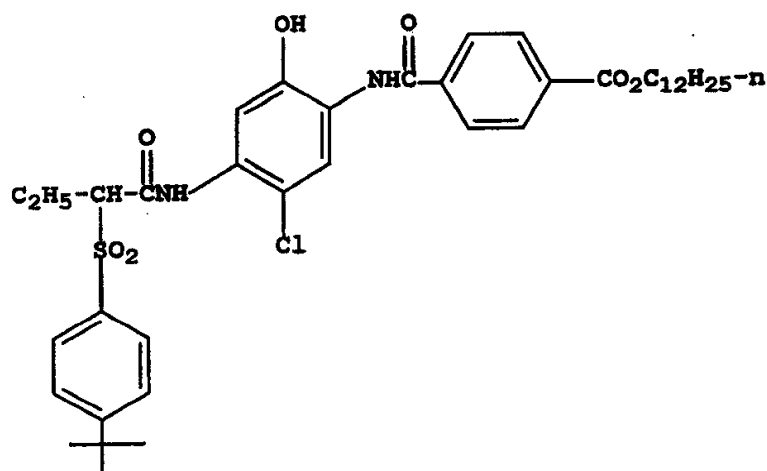
IC-21



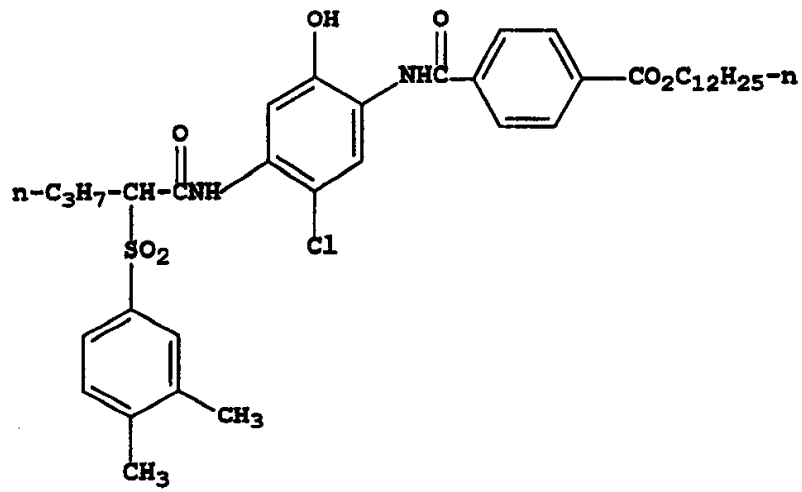
IC-22



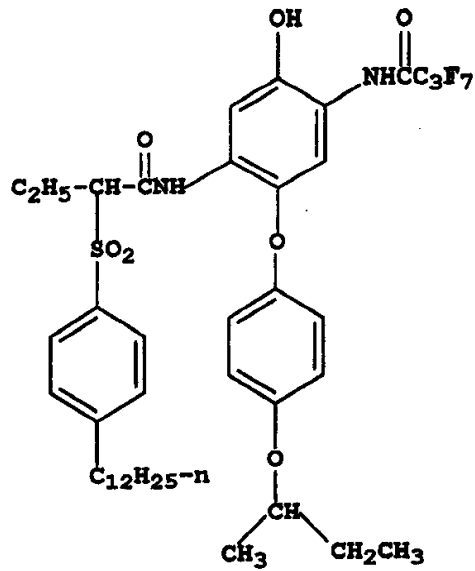
IC-23



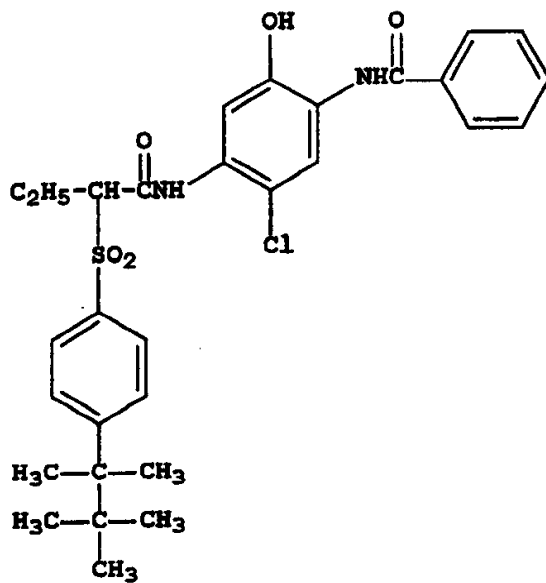
IC-24



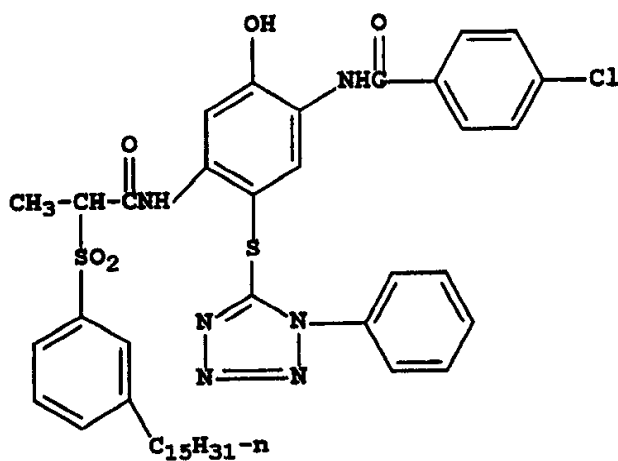
IC-25



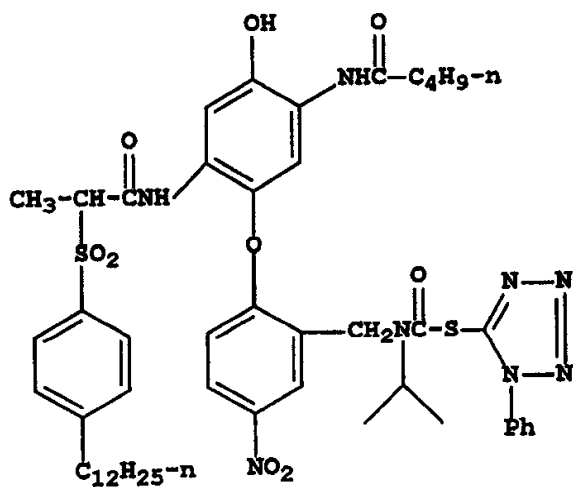
IC-26



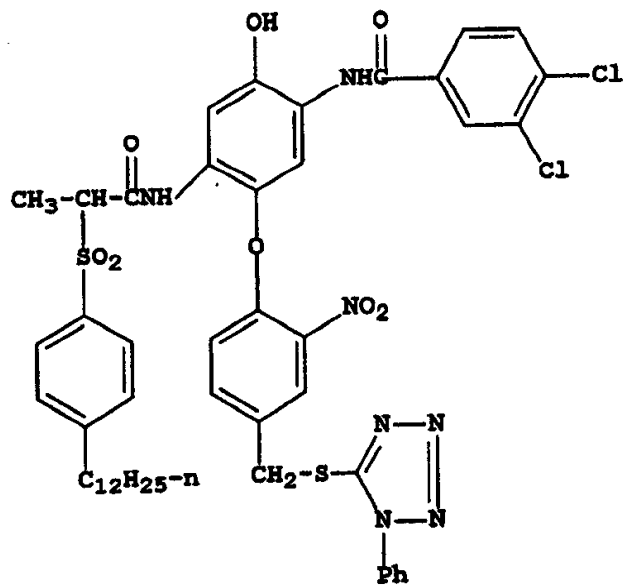
IC-27



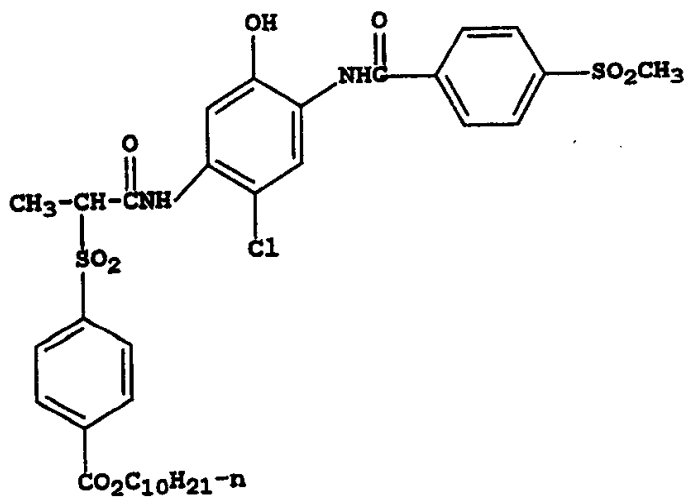
IC-28



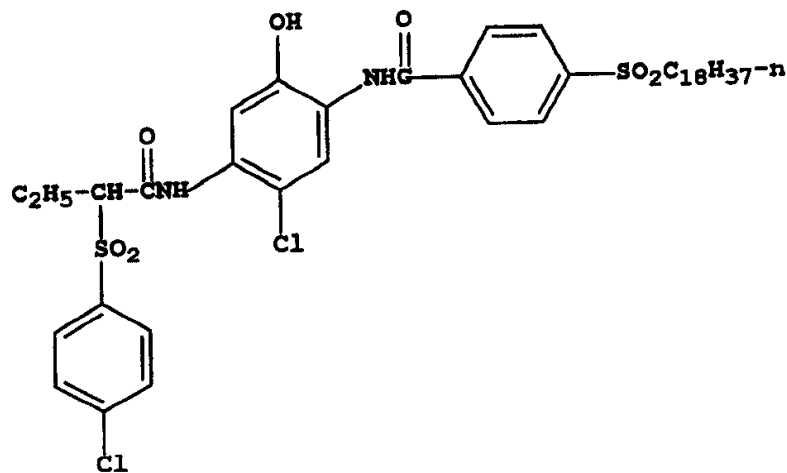
IC-29



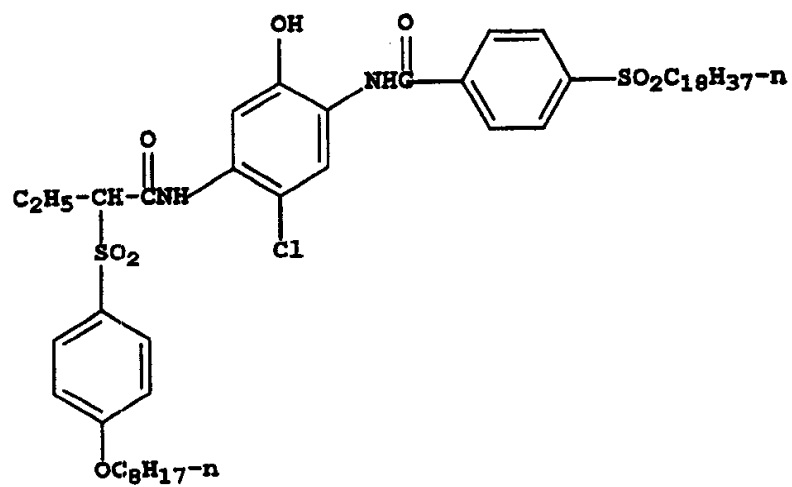
IC-30



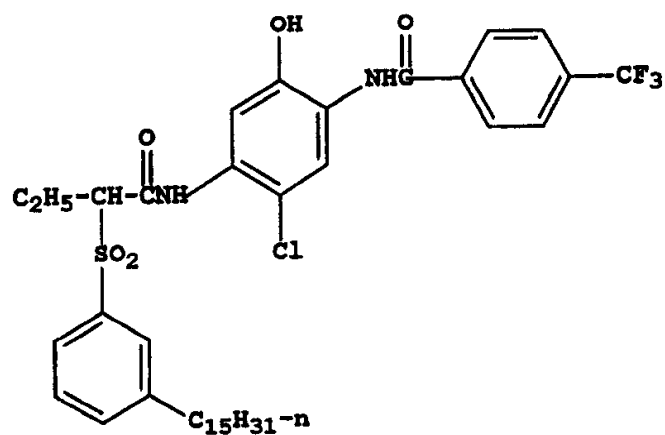
IC-31



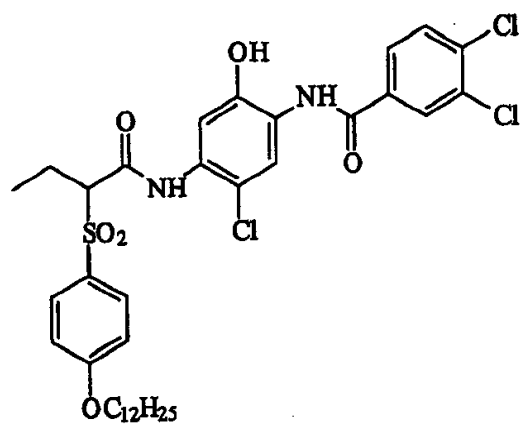
IC-32



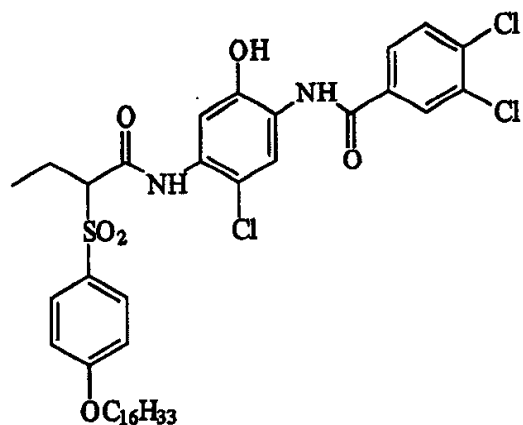
IC-33



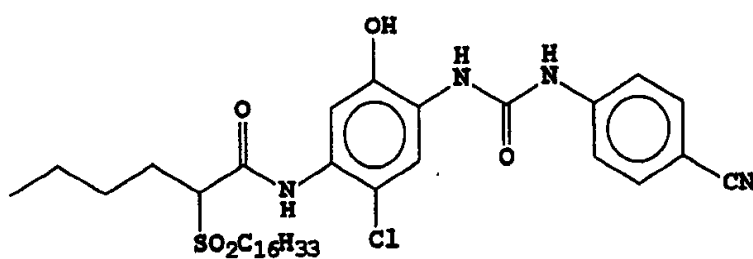
IC-34



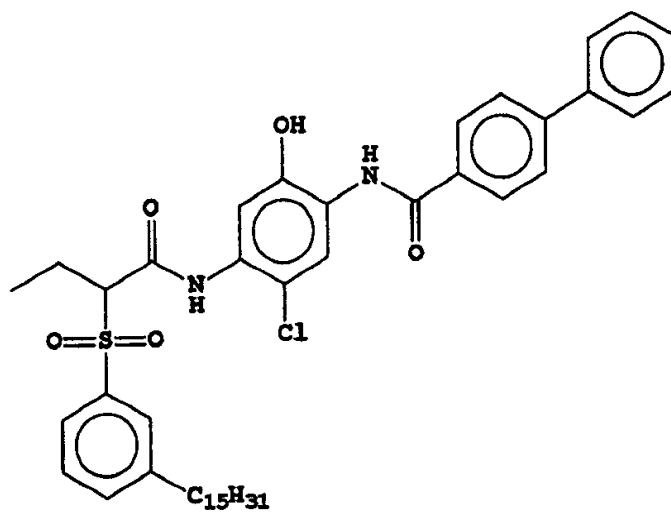
IC-35



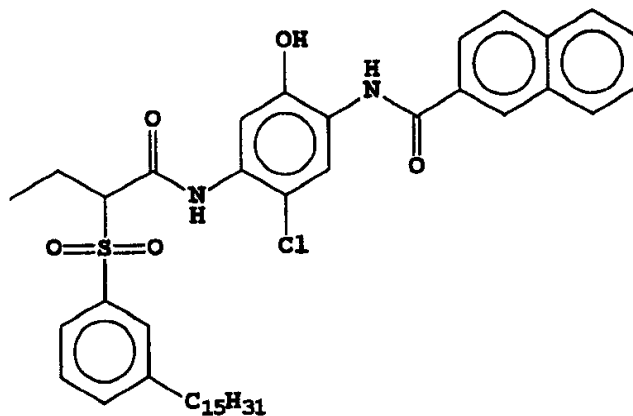
IC-36



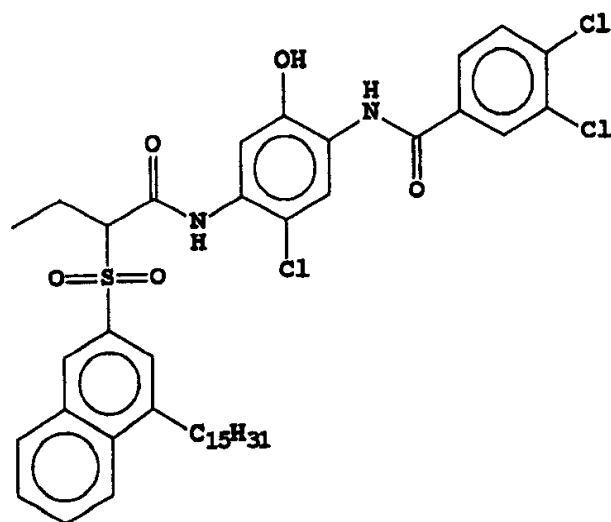
IC-37



IC-38



IC-39



IC-40

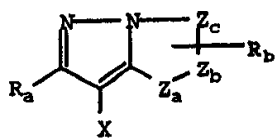
优选的成色剂是 IC-3、IC-7、IC-35 和 IC-36，因为它们具有合适窄的左带宽。

5 与已氧化彩色显影剂反应时生成品红染料的成色剂，在例如下列代表性专利和出版物中作了描述：美国专利 2,311,082、2,343,703、2,369,489、2,600,788、2,908,573、3,062,653、3,152,896、3,519,429、3,758,309 和 “Farbkuppler-eine Literature Übersicht”，发表在 Agfa Mitteilungen, Band III, 126~156 页

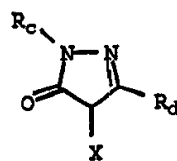
10 (1961) 中。优选的此类成色剂是吡唑啉酮类、吡唑并三唑类或吡唑并苯并咪唑类，它们在与已氧化彩色显影剂反应时生成品红染料。尤其优选的成色剂是 1H-吡唑并 [5,1-c]-1,2,4-三唑以及 1H-吡唑并 [1,5-b]-1,2,4-三唑。1H-吡唑并 [5,1-c]-1,2,4-三唑成色剂的例子

15 在英国专利 1,247,493、1,252,418、1,398,979、美国专利 4,443,536、4,514,490、4,540,654、4,590,153、4,665,015、4,822,730、4,945,034、5,017,465 和 5,023,170 中作了描述。1H-吡唑并 [1,5-b]-1,2,4-三唑的例子可见诸于欧洲专利申请 176,804、177,765，美国专利 4,659,652、5,066,575 和 5,250,400 中。

20 典型的吡唑并吡咯和吡唑啉酮成色剂由下式代表：



品红-1

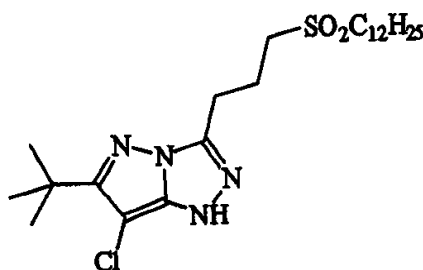


品红-2

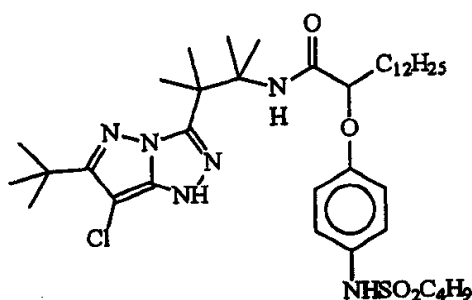
5 其中 R_a 和 R_b 独立地代表氢或取代基; R_c 是取代基 (优选芳基基团); R_d 是取代基 (优选苯胺基、酰胺基、脲基、氨基甲酰基、烷氧基、芳氧羰基、烷氧羰基或 N-杂环基团); X 是氢或偶合-离去基团; Z_a 、 Z_b 和 Z_c 独立地是取代的次甲基基团、 $=N-$ 、 $=C-$ 或 $-NH-$, 条件是 Z_a-Z_b 键或 Z_b-Z_c 键中的一个为双键, 而另一个为单键, 并且当 Z_b-Z_c 键是碳碳双键时, 它可构成芳环的一部分, 并且 Z_a 、 Z_b 和 Z_c 至少之一代表连接到基团 R_b 的次甲基基团。

10 此类成色剂的具体例子是:

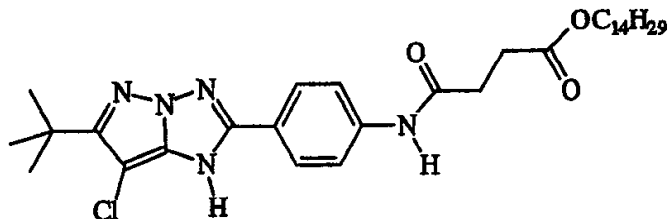
M-1



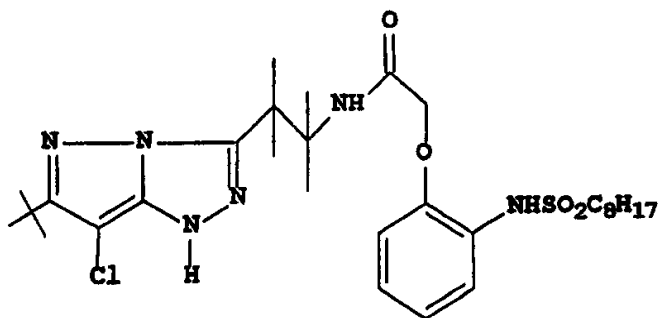
M-2



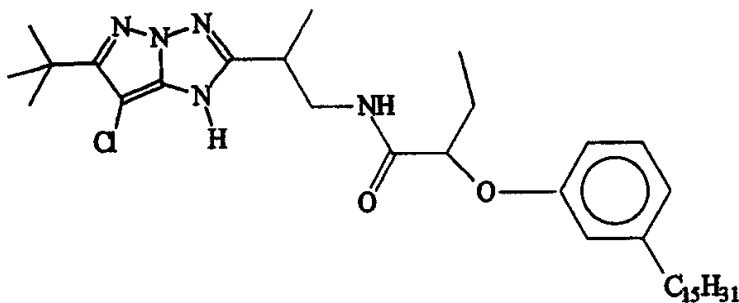
M-3



M-4

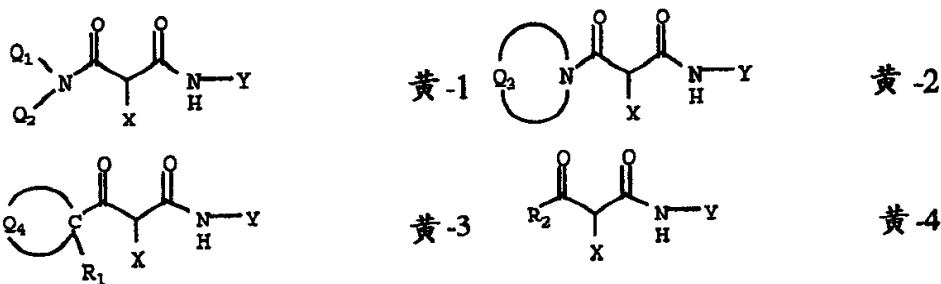


M-5



与已氧化彩色显影剂反应时生成黄色染料的成色剂，在下列代表性专利和出版物中作了描述：美国专利 2, 298, 443、2, 407, 210、
 5 2, 875, 057、3, 048, 194、3, 265, 506、3, 447, 928、3, 960, 570、
 4, 022, 620、4, 443, 536、4, 910, 126 和 5, 340, 703 以及“Farbkuppler-
 eine Literature Übersicht”，发表在 Agfa Mitteilungen, Band
 III, 112~126 页 (1961) 中。此类成色剂典型地是开链酮亚甲基化合
 物。也优选的黄成色剂在例如欧洲专利申请 482, 552、510, 535、
 10 524, 540、543, 367 和美国专利 5, 238, 803 中作了描述。为改善彩色
 再现，提供在长波长侧锐截的黄色染料的成色剂尤其优选 (例如参见
 美国专利 5, 360, 713)。

典型优选的黄色成色剂由下列式代表：

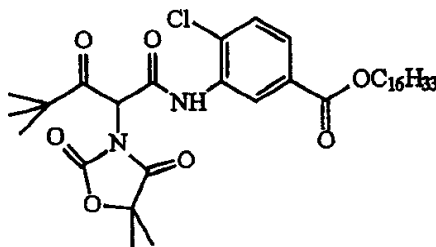


5 其中 R_1 、 R_2 、 Q_1 和 Q_2 各自代表取代基； X 是氢或偶合-离去基团； Y 代表芳基基团或杂环基团； Q_3 代表为与 $>N-$ 一起形成含氮杂环基团所需要的有机残基； Q_4 代表为形成 3~5 元杂环或在环中含有至少一个选自 N 、 O 、 S 和 P 的杂原子的 3~5 元杂环所需要的非金属原子。尤其优选的情况是， Q_1 和 Q_2 各自代表烷基基团、芳基基团或杂环基团，并且 R_2 代表芳基或叔烷基基团。

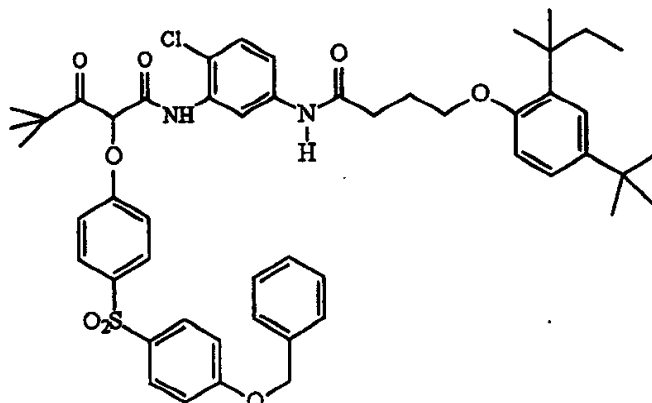
优选的黄色成色剂可以是下列通式结构：

10

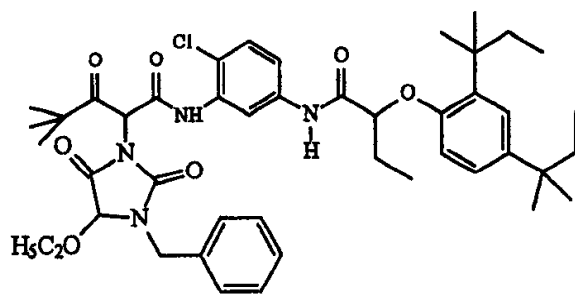
Y-1



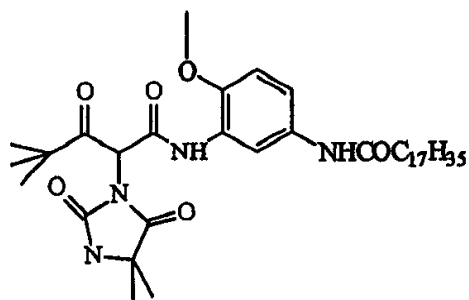
Y-2



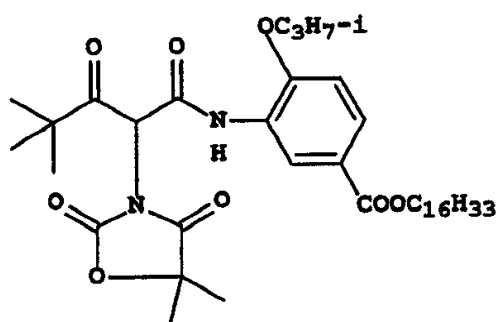
Y-3



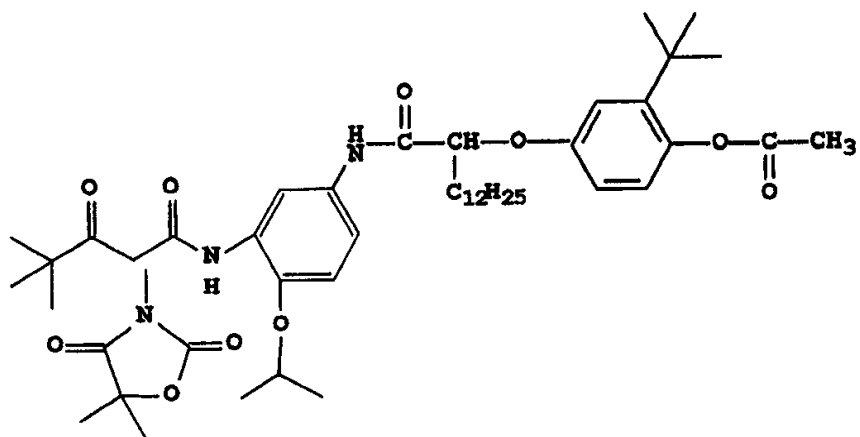
Y-4



Y-5



Y-6



除非另行指出，可在这里的分子上取代的取代基基团包括任何基团，不论取代的还是未取代的，只要不破坏照相应用所需性能。每当将术语“基团”应用到含有可置换的氢的取代基的标识上时，均旨在不仅涵盖取代基的未取代形式而且涵盖其进一步取代以这里所提到的任何基团的形式。合适的是，基团可以是卤素，或者可由碳、硅、氧、氮、磷或硫中的原子键合到分子的其余部分上。取代基例如可以是卤素，如氟、溴或氯；硝基；羟基；氨基；羧基；或可进一步被取代的基团，例如烷基，包括直链或支链烷基，如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基，以及十四烷基；链烯基，如乙烯基、2-丁烯基；烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲-丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基，以及2-十二烷氧基乙氧基；芳基，如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基；芳氧基，如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基以及4-甲氧基；酰胺基，如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四烷酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)-己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)-十四烷酰氨基、2-氧-吡咯烷-1-基、2-氧-5-十四烷基吡咯啉-1-基、N-甲基十四烷酰氨基、N-琥珀酰亚胺基、N-苯二甲酰亚氨基、2,5-二氧-1-咪唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧-1-咪唑基，以及N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧羰基氨基、苯氧羰基氨基、苄氧羰基氨基、十六烷氧羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对十二烷基苯基羰基氨基、对甲苯甲酰羰基氨基、N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N-甲基-N-十二烷基脲基、N-十六烷基脲基、N,N-双十八烷基脲基、N,N-二辛基-N'-乙基脲基、N-苯基脲基、N,N-二苯基脲基、N-苯基-N-对甲苯甲酰脲基、N-(*m*-十六烷基苯基)脲基、N,N-(2,5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脲基以及叔丁基酰胺基；亚磺酰氨基，例如甲基亚磺酰氨基、苯亚磺酰氨基、对甲苯甲酰亚磺酰氨基、对十二烷基苯亚磺酰氨基、N-甲基十四烷基亚磺酰氨基、N,N-二丙基亚磺酰氨基，以及十六烷基亚磺酰氨基；磺酰基，如N-甲基磺酰基、N-乙基磺酰基、N,N-二丙基磺酰基、N-十六烷基磺酰基、N,N-二甲基磺酰基；N-[3-(十二烷氧基)丙基]



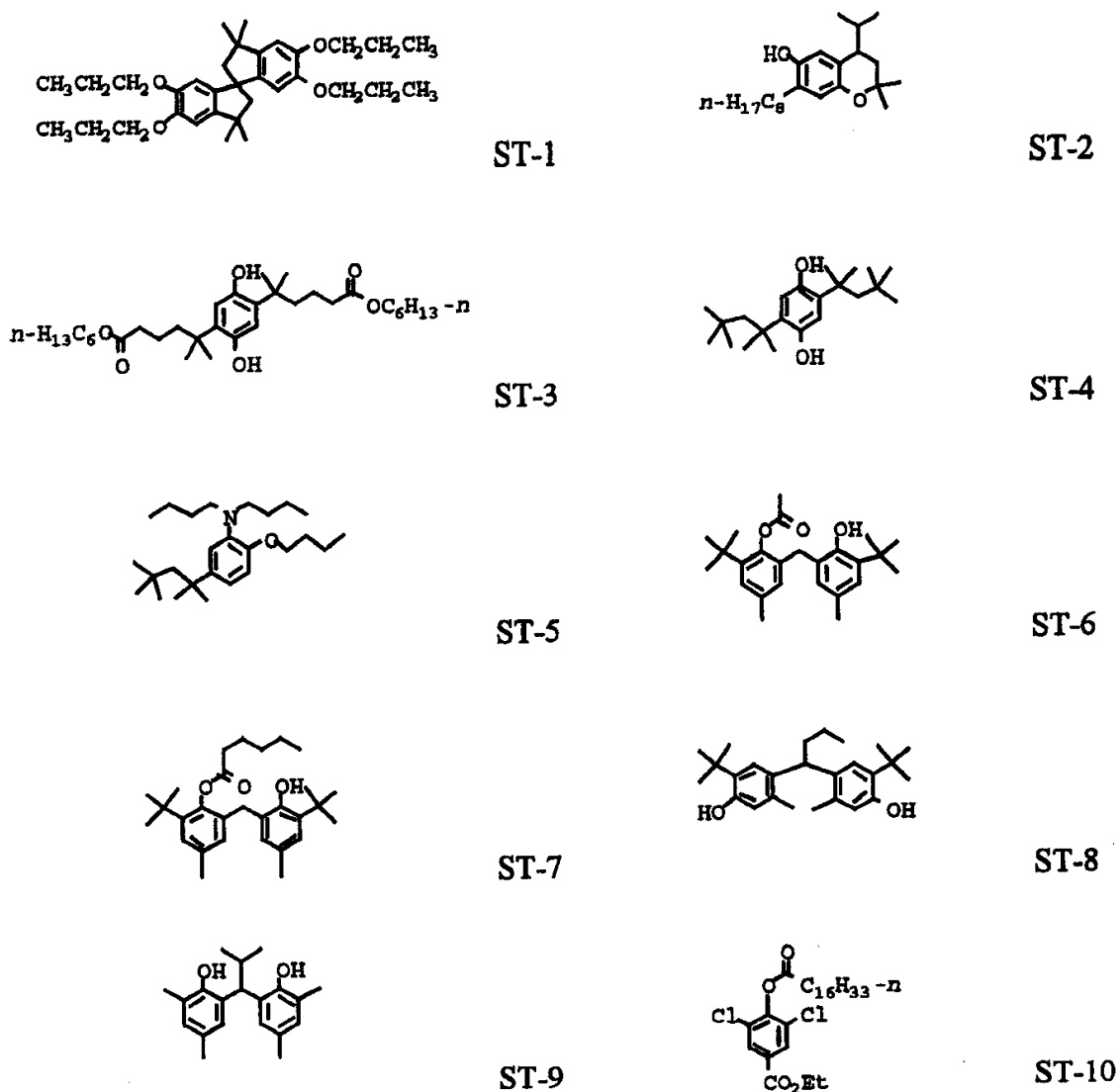
5 氮磺酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氮磺酰基、N-甲基-N-十四烷基氮磺酰基, 以及 N-十二烷基氮磺酰基; 氨基甲酰基, 例如 N-甲基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基、N-十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基甲酰基、N-甲基-N-十四
10 烷基氨基甲酰基以及 N,N-二辛基氨基甲酰基; 酰基, 例如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧羰基、对十二烷氧基苯氧羰基、甲氧羰基、丁氧羰基、十四烷氧羰基、乙氧羰基、苄氧羰基、3-十五烷氧羰基以及十二烷氧羰基; 磺酰基, 如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4-
15 二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基, 以及对甲苯甲酰磺酰基; 磺酰氧基, 例如十二烷基磺酰氧基以及十六烷基磺酰氧基; 亚磺酰, 如甲基亚磺酰、辛基亚磺酰、2-乙基己基亚磺酰、十二烷基亚磺酰、十六烷基亚磺酰、苯基亚磺酰、4-
20 壬基苯基亚磺酰, 以及对甲苯甲酰亚磺酰; 硫代, 如乙基硫代、辛基硫代、苄基硫代、十四烷基硫代、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙基硫代、苯基硫代、2-丁氧基-5-叔辛基苯基硫代以及对甲苯基硫代; 酰氧基, 例如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷基酰氧基苯甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰基氧基、N-乙基氨基甲酰基氧基以及环己基
25 羰氧基; 氨基, 如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙基氨基、十二烷基氨基; 亚氨基, 例如 1(N-苯基亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚胺基或 3-苄基乙内酰脲基; 磷酸酯, 如磷酸二甲酯和磷酸乙丁酯; 亚磷酸酯, 如亚磷酸二乙酯和二己酯; 杂环基团, 杂环氧代基团或杂环硫代基团, 其每个还可被取代, 并且可含有由碳原子和至少一个选自氧、氮和硫的杂原子组成的 3~7 元杂环, 例如 2-咪喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑基氧基或 2-苯并噻唑基; 季铵, 例如三乙铵; 以及甲硅烷氧基, 如三甲基甲硅烷氧基。

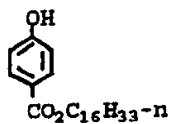
要求的话, 这些取代基本身可进一步被上述取代基基团取代一次或多次。具体使用的取代基可由本领域技术人员选择以便获得具体用途所要求的照相性能, 并且可包括例如疏水基团、加溶基、保护基团、
30 释放基团 (releasing group) 或可释放的基团等。一般地, 上述基团及其取代基可包括最高达 48 个碳原子, 典型地 1~36 个碳原子和

通常少于 24 个碳原子的那些，但更大的数目也是可能的，取决于所选的具体取代基。

固定基团上的代表性取代基包括烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基硫代、羟基、卤素、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰基、酰氧基、氨基、苯胺基、酰胺基、氨基甲酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、亚磺酰氨基以及氨磺酰基团，其中取代基典型含有 1~42 个碳原子。这些取代基还可进一步被取代。

可在这些照相元件中使用的稳定剂和清除剂是，但不限于以下：

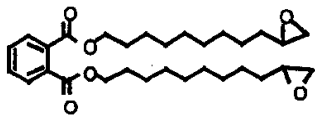




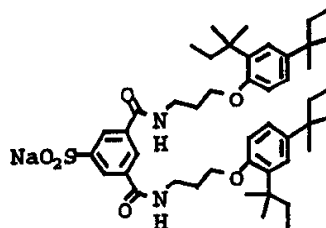
ST-11



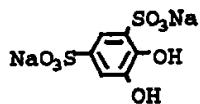
ST-12



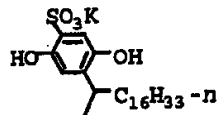
ST-13



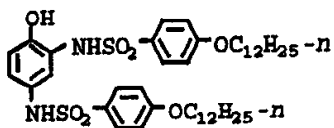
ST-14



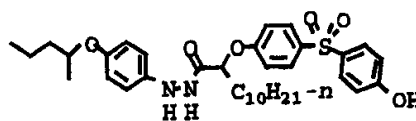
ST-15



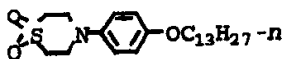
ST-16



ST-17



ST-18

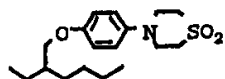


ST-19

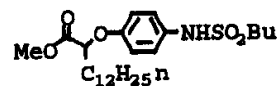


n = 75-8,000

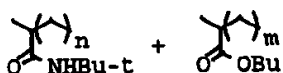
ST-20



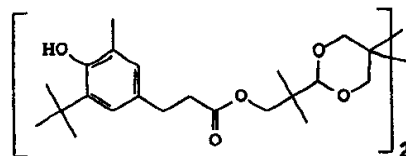
ST-21



ST-22



ST-23



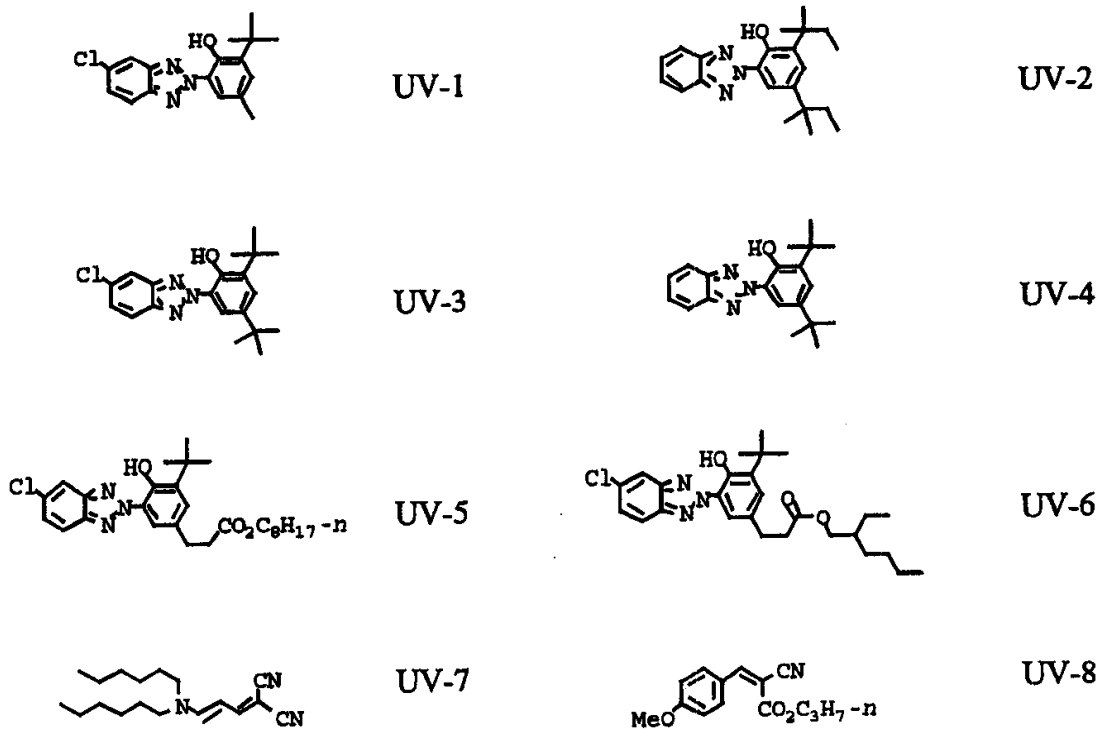
ST-24

n:m 1:1 mw = 75-100,000

可用于本发明的溶剂的例子包括如下：

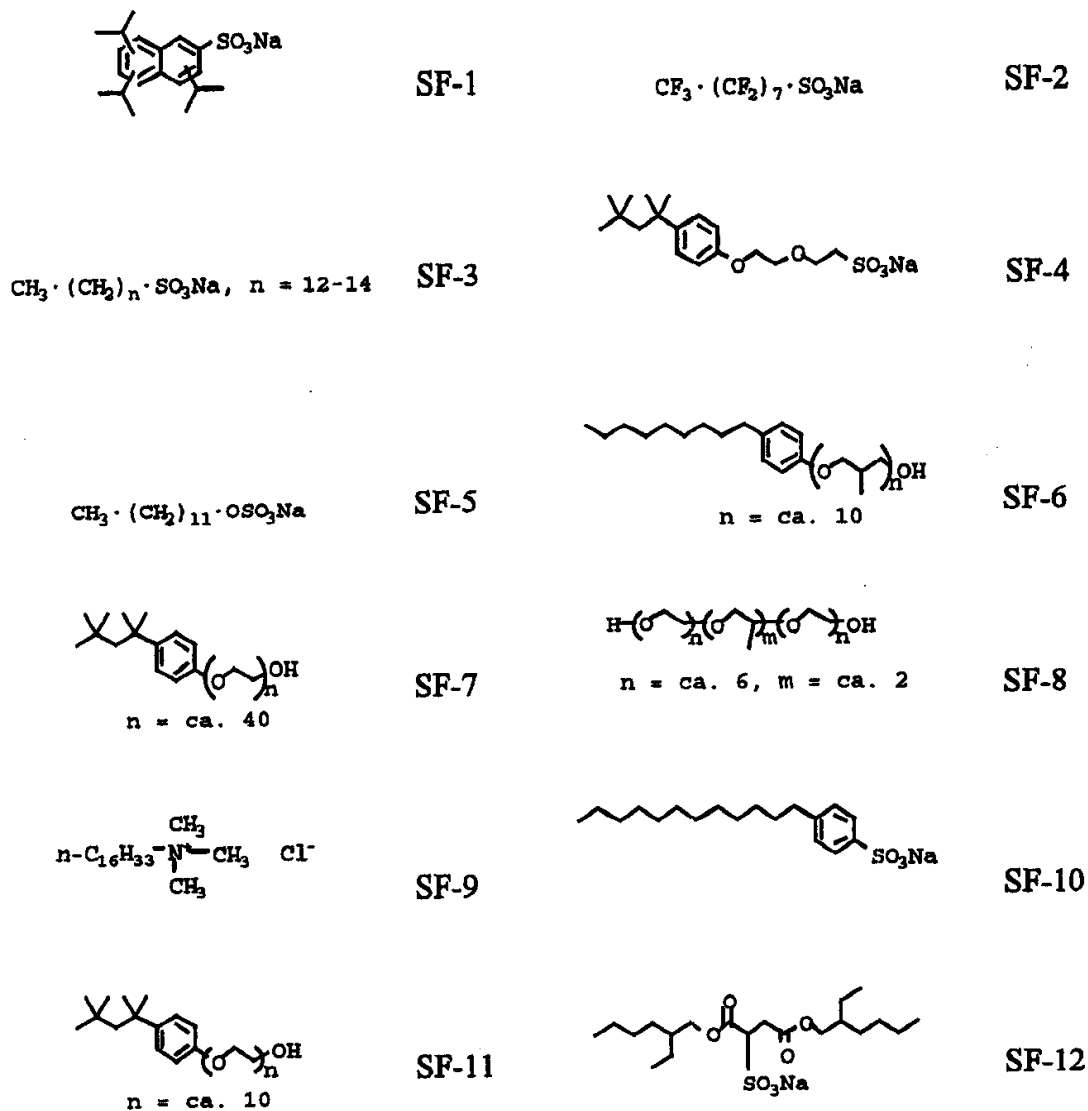
磷酸三甲苯酯	S-1
邻苯二甲酸二丁酯	S-2
邻苯二甲酸双十一烷基酯	S-3
N, N-二乙基十二烷酰胺	S-4
N, N-二丁基十二烷酰胺	S-5
磷酸三(2-乙基己基)酯	S-6
柠檬酸乙酰基三丁酯	S-7
2, 4-二叔戊基苯酚	S-8
乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯	S-9
1, 4-环己基二亚甲基双(2-乙基己酸酯)	S-10

照相元件中使用的分散体还可包括紫外(UV)稳定剂和所谓液态
5 紫外稳定剂，如美国专利 4, 992, 358、4, 975, 360 和 4, 587, 346 中描述的。紫外稳定剂的例子显示如下：



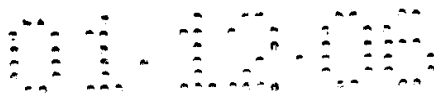
水相可包括表面活性剂。表面活性剂可以是阳离子、阴离子、两

性离子或非离子的。有用的表面活性剂包括但不限于下列：



5 再有，还考虑利用，例如 Zengerle 等人的美国专利 5,468,604 公开的疏水性照相感光惰性化合物来稳定那些易于颗粒生长的照相分散体。

在优选实施方案中，本发明采用的记录元件被构造成含有至少三个卤化银乳剂层单元并优选六个层单元。本发明所用记录元件的适宜的彩色多层规格由结构 I 代表。



erg/cm² ~ 10² erg/cm². 记录元件按逐象素模式的曝光, 正如现有技术所知, 仅持续非常短的期间或时间. 典型最长曝光时间最高为 100 μs, 一般最高为 10 μs, 常常最高仅 0.5 μs. 每个象素的一次或多次曝光是预期的. 正如本领域技术人员所清楚的, 象素密度可在宽范围内变化. 象素密度越高, 图象越清晰, 不过代价是设备越复杂. 一般地, 在本文所描述的类型常规电子印片方法中使用的象素密度不超过 10⁷ 象素/cm², 典型为约 10⁴ ~ 10⁶ 象素/cm². Firth 等人在“连续影调激光彩色印片机”, 《成象技术杂志》(Journal of Imaging Technology), 卷 14, No. 3, 1988 年 6 月中提供了对采用卤化银照相纸的高质量、连续影调、彩色电子印片技术的评估, 其讨论了该体系的各种特征和组成部分, 包括曝光源、曝光时间、曝光量级以及象素密度和其他记录元件特性. 正如本文在上面指出的, 对包含用诸如发光二极管或激光束之类高能束来扫描记录元件的常规电子印片方法的一些细节的描述, 载于 Hioki, 美国专利 5, 126, 235 和欧洲专利申请 479 167 A1 和 502 508 A1 中.

一旦经过图象方式曝光, 记录元件便可按任何方便的常规方式冲洗以获得可视图象. 此种冲洗加工过程在上面援引的《研究披露》, Item 38957 中做了说明:

XVIII. 化学显影系统

20 XIX. 显影

XX. 脱银、水洗、漂洗和稳定

另外, 可用于本发明材料的显影剂是均相的单组份 (single-part) 显影剂. 该均相单组份彩色显影剂的浓缩液是采用严格的系列步骤制备的:

25 第一步, 制备合适的彩色显影剂的水溶液. 彩色显影剂一般为硫酸盐形式. 溶液的其他成分可包括彩色显影剂的抗氧化剂、由碱金属碱提供的适当数量的碱金属离子 (与硫酸根离子至少呈化学计量比), 以及感光惰性的水混溶或水溶性含羟基的有机溶剂. 该溶剂在最终浓缩液中的浓度应使水对有机溶剂的重量比为约 15:85 ~ 约 30 50:50.

在该环境中, 尤其是在高碱度之下, 碱金属离子与硫酸根离子生成硫酸盐, 其在含羟基有机溶剂的存在下发生沉淀. 沉淀出的硫酸盐



随后采用任何适当液/固相分离技术(包括过滤、离心或透析)而容易除掉。如果抗氧化剂是液体有机化合物,则可生成两相,于是沉淀物可通过弃除水相而除掉。

5 本发明彩色显影浓缩液包括一种或多种技术上熟知的彩色显影剂,其在氧化的形式下将与已冲洗材料中的染料形成成色剂起反应。此类彩色显影剂包括但不限于,氨基酚类、对苯二胺类(尤其是N,N-二烷基-对苯二胺类)以及技术上熟知的其他显影剂,例如可参见EP 0 434 097 A1(1991-06-26 公开)以及 EP 0 530 921 A1(1993-03-10 公开)。对彩色显影剂而言可能有用的是,其具有技术上已知的一个或多个水-加溶基团。这类物质的进一步细节可参见《研究披露》
10 38957, 592~639页(1996年9月)。《研究披露》是Kenneth Mason出版有限公司, Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, England 的出版物(也可从 Emsworth Design 公司, 121 West 19th Street, 纽约, 纽约 10011 获得)。该参考文献在下文中将称之为《研究披露》。

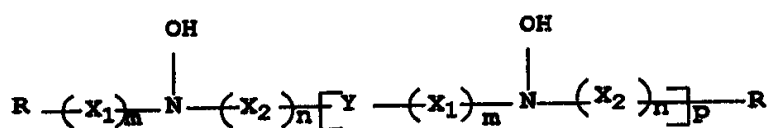
优选的彩色显影剂包括但不限于, N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐(KODAK 彩色显影剂 CD-2)、4-氨基-3-甲基-N-(2-甲磺酰氨基乙基)苯胺硫酸盐、4-(N-乙基-N- σ -羟基乙基氨基)-2-甲基苯胺硫酸盐(KODAK 彩色显影剂 CD-4)、对羟基乙基乙基氨基苯胺硫酸盐、4-(N-乙基-N-2-甲磺酰基氨基乙基)-2-甲基苯二胺倍半硫酸盐(KODAK 彩色显影剂 CD-3)、4-(N-乙基-N-2-甲磺酰基氨基乙基)-2-甲基苯二胺倍半硫酸盐, 以及本领域技术人员容易想到的其他化合物。

为保护彩色显影剂免遭氧化,通常在彩色显影组合物中包括进一种或多种抗氧化剂。不论无机或有机抗氧化剂均可使用。已知有许多类别的有用的抗氧化剂,包括但不限于,亚硫酸盐(例如亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钠以及偏亚硫酸氢钾)、羟胺(及其衍生物)、肼、酰肼、氨基酸、抗坏血酸(及其衍生物)、异羟肟酸、氨基酮、单及多糖、单及多胺、季铵盐、硝酰游离基、醇以及脞。作为抗氧化剂,有用的还有 1,4-环己二酮。来自相同或不同类别的抗氧化剂的化合物的混合物,如有要求也可使用。

尤其有用的抗氧化剂是羟胺衍生物,如描述在美国专利 4,892,804、4,876,174、5,354,646 以及 5,660,974 中的,以上在前

面已引用过，以及美国专利 5,646,327 (Burns 等人) 中的那些。这些抗氧化剂当中许多是单和二烷基羟胺，在其一个或两个烷基基团上具有一个或多个取代基。尤其有用的烷基取代基包括磺基、羧基、氨基、亚磺酰氨基、酰胺基、羟基以及其他加溶取代基。

5 更优选的是，所提到的羟胺衍生物可以是单或二烷基羟胺，在其一个或多个烷基基团上具有一个或多个羟基取代基。此类型的代表性化合物描述在例如美国专利 5,709,982 (Marrese 等人) 中，其具有结构 AI:



10

其中 R 是氢、取代或未取代的 1~10 个碳原子的烷基基团、1~10 个碳原子的取代或未取代的羟基烷基基团、5~10 个碳原子的取代或未取代的环烷基基团，或者芳环中有 6~10 个碳原子的取代或未取代的芳基基团。

15

X_1 是 $-CR_2(OH)CHR_1-$ ， X_2 是 $-CHR_1CR_2(OH)-$ ，其中 R_1 和 R_2 独立地是氢、羟基、取代或未取代的 1 或 2 个碳原子的烷基基团，1 或 2 个碳原子的取代或未取代的羟基烷基基团，或者 R_1 和 R_2 合在一起代表为实现取代或未取代的 5~8 元饱和或不饱和碳环结构而需要的碳原子。

20

Y 是取代或未取代的亚烷基基团，具有至少 4 个碳原子，且具有偶数个碳原子，或者 Y 是取代或未取代的二价脂族基团，其链中碳原子与氧原子的总数为偶数，条件是脂族基团在链中具有至少 4 个原子。

25

还有，在结构 AI 中， m 、 n 和 p 独立地是 0 或 1。优选的是， m 和 n 每个是 1， p 是 0。

具体的双取代的羟胺抗氧化剂包括但不限于，N,N-双(2,3-二羟基丙基)-羟胺、N,N-双(2-甲基-2,3-二羟基丙基)羟胺以及 N,N-双(1-羟甲基-2-羟基-3-苯基丙基)羟胺。优选第一个化合物。

30

在下表中，将参照以下：(1)《研究披露》，1978 年 12 月，Item 17643，(2)《研究披露》，1989 年 12 月，Item 308119，以及(3)

《研究披露》，1994年9月，Item 36544，全部由 Kenneth Mason 出版有限公司出版，Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND. 该表及其援引的参考文献要理解成描述了适于在本发明元件中利用的具体组分。该表及其援引的参考文献还描述了制备、曝光、冲洗和操作元件的适当方法，以及其中所含的图象。

10

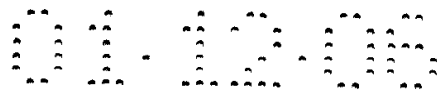
15

20

25

30

参考文献	部分	主题
1 2 3	I, II I, II, IX, X, XI, XII, XIV, XV I, II, III, IX A & B	颗粒组成、形态和制备。乳剂制备, 包括坚膜剂、涂布助剂、附加物等。
1 2 3	III, IV III, IV IV, V	化学增感和光谱增感/减感
1 2 3	V V VI	UV 染料、荧光增白剂、荧光染料
1 2 3	VI VI VII	防灰雾剂和稳定剂
1 2 3	VIII VIII, XIII, XVI VIII, IX C & D	吸收和散射材料; 抗静电层; 消光剂
1 2 3	VII VII X	图象-成色剂和图象-改良成色剂; 染料稳定剂和色调改良剂
1 2 3	XVII XVII XV	支持体
3	XI	具体层排列
3	XII, XIII	负性的乳剂; 直接正象乳剂
2 3	XVIII XVI	曝光
1 2 3	XIX, XX XIX, XX, XXII XVIII, XIX, XX	化学冲洗; 显影剂
3	XIV	扫描及数字处理程序



照相元件可采用各种形式能量进行曝光，其涵盖电磁波谱的紫外线、可见光以及红外区域，乃至电子束、 β -射线、 γ -射线、x-射线、 α 粒子、中子射线以及微粒和波状辐射能的其他形式，以非相干(无规相位)或者相干(同相)的形式，如由激光器所产生的。当照相元件准备用 x-射线曝光时，它们可包括常规射线照相元件中见到的特征。

本发明优选的反射/透射显示材料，其中所述成象元件在所述透明聚合物片材的从双轴取向聚烯烃片材的相反的一侧上包含至少一个包含卤化银和成色剂的染料形成层，并且两个含成色剂层的所述曝光是从具有双轴取向聚烯烃片材的所述成象元件的一侧进行的，是优选的。这使得常规图象冲洗设备可使用。本发明成象元件可通过常规光学方法用底片曝光，但它们优选利用准直光束曝光，以形成潜影，然后冲洗形成可视图象，优选采用除热处理以外的方法。之所以优选准直光束是因为它容许采取数字印片以及顶面和底面上成象层的同时曝光，而没有显著的内光散射。准直光束的优选例子是激光，也称为受激光辐射产生光放大。优选激光是因为此种技术已在多种类型数字印片设备中得到广泛应用。再者，激光可提供使本发明显示材料顶面和底面上的感光卤化银涂层同时曝光的足够的能量，而没有不希望的光散射。潜影随后冲洗成为可视图象，优选采用已知的 RA-4™(伊斯曼-柯达公司)方法或者其他适合氯化物高的乳剂显影的冲洗系统实施。

下面的例子显示本发明的实施。并不打算用它们穷尽本发明所有可能的变换方案。份数和百分数均指重量而言，除非另行指出。

实施例

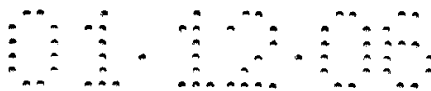
实施例 1

鉴于本发明为的是既可作为反射也可作为透射显示材料的显示材料，故尚没有现有技术材料可用来与之比较，后者只能按单一模式发挥作用。

下面的层合照相显示材料(本发明)是通过将下列片材挤出层合到照相级聚酯片基的顶面上制备的：

顶面片材(乳剂面)：

由 6 个分别标记为 L1、L2、L3、L4、L5 和 L6 的层组成的复合片材。L1 是位于组件外面的薄着色层，在其上将结合感光卤化银层。L2 是加入了荧光增白剂和 6% 二氧化钛的层。所用荧光增白剂是



Hostalux KS, 由汽巴嘉基公司制造。所用金红石二氧化钛是 DuPont R104 (0.22 μm 粒度的二氧化钛)。下表 1 给出本实施例使用的顶部双轴取向片材各层的特征。

表 1

层	材料	厚度 (μm)
L1	低密度聚乙烯+色母粒	0.75
L2	聚丙烯+二氧化钛+OB	4.32
L3	孔隙化聚丙烯	24.9
L4	聚丙烯	4.32
L5	聚丙烯	0.762
L6	低密度聚乙烯	11.4

5

照相级聚酯片基:

聚对苯二甲酸乙二醇酯片基, 110 μm 厚, 透明, 片基两面涂有明胶底层。聚对苯二甲酸乙二醇酯片基的纵向劲度是 30 mN; 横向为 40 mN。

10

本实施例使用的顶部片材被共挤出和双轴取向。将顶部片材利用金属茂催化的乙烯塑性体 (SLP 9088, 埃克森化学公司制造) 熔融挤出层合到聚酯片基上。金属茂催化乙烯塑性体的密度是 0.900 g/cc; 熔融指数为 14.0。

15

双轴取向片材的 L3 层是微孔化的, 并详细说明于表 2 中, 其中折射率和几何厚度表示沿着穿过 L3 层的单一切片测定的结果; 它们并不代表连续的层; 沿着另一个位置的切片可能会给出不同但近似相同的厚度。折射率为 1.0 的区域是充满空气的孔隙; 其余的层则是聚丙烯。

表 2

L3 的亚层 (Sublayer)	折射率	厚度, μm
1	1.49	2.54
2	1	1.527
3	1.49	2.79
4	1	1.016
5	1.49	1.778
6	1	1.016
7	1.49	2.286
8	1	1.016
9	1.49	2.032
10	1	0.762
11	1.49	2.032
12	1	1.016
13	1.49	1.778
14	1	1.016
15	1.49	2.286

5 聚酯片基和层合显示材料支持体的弯曲劲度是采用 16D 型 Lorentzen and Wettre 劲度试验仪测定的。由该仪器的输出是，使 20 mm 长、38.1 mm 宽样品的未夹持的悬臂端从未加载位置弯曲 15° 角度所需要的力，以 mN 为单位。在该试验中，将聚酯片基的纵向和横向劲度与层合了本实施例顶部双轴取向片材的片基的劲度进行了比较。结果载于表 3 中。

表 3

	纵向劲度 (mN)	横向劲度 (mN)
层合前	33	23
层合后	87	80

10

上表 3 的数据表明，层合了双轴取向聚合物片材以后，聚酯片基

的劲度显著增加。该结果的显著之处在于，现有技术材料，为提供所需要的劲度，采用了比本实例使用的聚酯片基的 110 μm 厚得多 (150 ~ 256 μm) 的聚酯片基。在相同劲度情况下，层合之后显著提高的劲度使得能够使用比现有技术材料薄的聚酯片基，从而降低反射显示支持体的成本。再者，反射显示材料厚度的减少使得材料的操作成本也降低，因为较薄材料的卷重量较轻，卷直径也较小。

显示材料在不曝光情况下冲洗，以产生最小密度。显示支持体利用 X-Rite 310 型照相光密度计测定其状态 A 密度。根据状态 A 密度读数来计算光谱透射，其是透射功率与入射功率之比，以百分数表示如下： $T_{RGB}=10^{-D} * 100$ ，其中 D 是红、绿和蓝状态 A 透射密度响应的平均。显示材料还利用 Spectrogard 分光光度计 CIE 系统，用光源 D6500 测定了 L*、a* 和 b*。在透射模式中，就背光照明透背的量做了定性评估。若有相当大量的灯透背，将认为不令人满意，因为背光光源会干扰图象质量。本发明和对比例的比较数据载于下表 4 中。

表 4

测定项目	值
% 透射率	42 %
CIE D6500 L*	58.00
CIE D6500 a*	-0.65
CIE D6500 b*	2.76
背光光源透背	无

本实施例的以感光卤化银涂层规格涂布顶面和底面的反射/透射显示支持体，显示出作为反射和透射双功能显示材料的照相显示材料所需全部性能。而且，本实施例的照相反射/透射显示材料具有许多与现有技术显示材料相比的优点。与现有技术反射显示材料或现有技术透射显示材料相比，非孔隙化层具有调节到以提供改善的最小密度位置的水平的二氧化钛和着色剂，因为本发明能够克服冲洗后乳剂层的固有泛黄 (本发明 b* 是 2.76，而现有技术透射材料的典型 b* 则为 7.0 ~ 12.0)。在透射模式中，背光光源没有透背，表明是可接受的透射产品。

本发明的百分透射率 (41%) 提供了可接受的反射图象，并且能让

足够光透过支持体，从而提供可接受的透射图象。既能当作透射材料又能当作反射材料使用的显示材料将具有很高商业价值，因为显示图象的质量对照明因素稳健。

实施例 2

5 制备了涂层 2-1~2-6，如表 5 所载。

表 5

变型	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
说明	对比	对比	本发明	本发明	本发明	本发明
正面 SOC	SOC-1	SOC-1	SOC-1	SOC-1	SOC-1	SOC-1
UV 层	UV-1	UV-1	UV-1	UV-1	UV-1	UV-1
红层	RL-1	RL-1	RL-2	RL-2	RL-2	RL-2
UV 中间层	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1
绿层	GL-1	GL-1	GL-2	GL-2	GL-2	GL-2
中间层	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1
黄层	SY-1	SY-1	SY-1	SY-1	SY-1	无
蓝层	BL-1	BL-1	BL-2	BL-2	BL-2	BL-3
支持体	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
蓝层	BL-1	BL-1	BL-2	BL-2	BL-2	BL-3
黄层	SY-1	SY-1	SY-1	SY-1	SY-1	无
中间层	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1	IL-1
绿层	GL-1	GL-1	GL-2	GL-2	GL-2	GL-2
UV 中间层	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1	UV IL-1
红层	RL-1	RL-1	RL-2	RL-2	RL-2	RL-2
影调增强层	UV-1	UV-1	UV-1	TEL-1	TEL-2	TEL-2
背面 SOC	SOC-2	SOC-3	SOC-4	SOC-5	SOC-5	SOC-5

支持体 S-1 的结构如下：

透明明胶底层
透明聚酯片基
透明明胶底层
金属茂乙烯塑性体
5 层双轴取向聚烯烃片材，含有 OB、二氧化钛和蓝调色剂

下面的层配制物是按照技术上熟知的方法制备的。所有材料的涂布量均以 g/m^2 表示。

BL-1:感蓝层

明胶	1.184
感蓝银	0.280
Y-1	0.452
ST-1	0.078
ST-2	0.026
邻苯二甲酸双十一烷基酯	0.198

BL-2:感蓝层

明胶	1.306
感蓝银	0.350
Y-1	0.452
ST-1	0.078
ST-2	0.026
邻苯二甲酸双十一烷基酯	0.198

BL-3:感蓝层

明胶	1.629
感蓝银	0.322
Y-2	0.484
ST-3	0.255
柠檬酸三丁酯	0.141
聚(N-叔丁基丙烯酰胺)	0.484

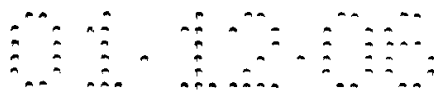
SY-1:Enhancer 层

明胶	0.323
Y-1	0.194
ST-1	0.033
ST-2	0.011
邻苯二甲酸双十一烷基酯	0.085

IL-1:中间层

明胶	0.753
2,5-二叔辛基氢醌	0.066

邻苯二甲酸二丁酯	0.188
4,5-二羟基-间-苯二磺酸二钠	0.065
Irganox 1076™	0.010
GL-1:感绿层	
明胶	1.340
感绿银	0.104
M-1	0.225
邻苯二甲酸二丁酯	0.080
ST-4	0.061
ST-5	0.171
ST-6	0.571
GL-2:感绿层	
明胶	1.340
感绿银	0.130
M-1	0.225
邻苯二甲酸二丁酯	0.080
ST-4	0.061
ST-5	0.171
ST-6	0.571
UV IL-1:紫外中间层	
明胶	0.712
UV-1	0.030
UV-2	0.172
2,5-二叔辛基氢醌	0.055
邻苯二甲酸二丁酯	0.034
1,4-亚环己基二亚甲基双(2-乙基己酸酯)	0.034
RL-1:感红层	
明胶	1.338
感红银	0.211
C-1	0.381
邻苯二甲酸二丁酯	0.373
UV-2	0.246

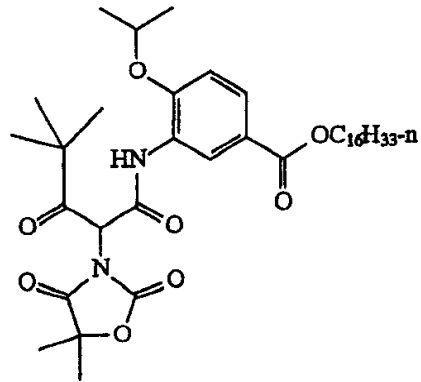


乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基) 乙酯	0.031
2,5-二叔辛基氢醌	0.003
甲苯基硫代磺酸钾	0.003
甲苯基亚磺酸钾	0.0003
RL-2:感红层	
明胶	1.338
感红银	0.264
C-1	0.381
邻苯二甲酸二丁酯	0.373
UV-2	0.246
乙酸 2-(2-丁氧基乙氧基) 乙酯	0.031
2,5-二叔辛基氢醌	0.003
甲苯基硫代磺酸钾	0.003
甲苯基亚磺酸钾	0.0003
UV-1:紫外保护层	
明胶	0.537
UV-1	0.023
UV-2	0.130
2,5-二叔辛基氢醌	0.042
邻苯二甲酸二丁酯	0.025
1,4-亚环己基二亚甲基双(2-乙基己酸酯)	0.025
TEL-1:影调增强层	
明胶	0.537
UV-1	0.023
UV-2	0.130
2,5-二叔辛基氢醌	0.042
二氧化钛	0.269
邻苯二甲酸二丁酯	0.025
1,4-亚环己基二亚甲基双(2-乙基己酸酯)	0.025
TEL-2:影调增强层	
明胶	0.537
UV-1	0.023

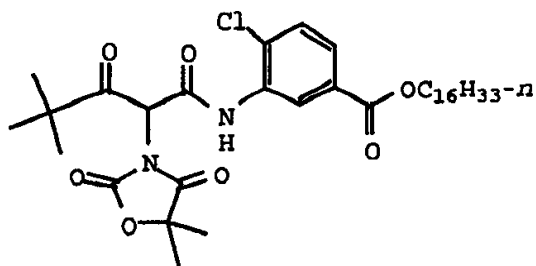
UV-2	0.130
2,5-二叔辛基氢醌	0.042
二氧化钛	0.538
邻苯二甲酸二丁酯	0.025
1,4-亚环己基二亚甲基双(2-乙基己酸酯)	0.025
TEL-3:影调增强层	
明胶	0.537
2,5-二叔辛基氢醌	0.042
二氧化钛	0.538
邻苯二甲酸二丁酯	0.120
Irganox 1076™	0.006
SOC-1:SOC	
明胶	1.076
2,5-二叔辛基氢醌	0.013
邻苯二甲酸二丁酯	0.039
SF-1	0.009
SF-2	0.004
聚苯乙烯无光珠 (Matte bead) (平均直径 2.5 μm)	0.013
染料-1	0.011
染料-2	0.004
染料-3	0.009
SOC-2:SOC	
明胶	1.076
2,5-二叔辛基氢醌	0.013
邻苯二甲酸二丁酯	0.039
SF-1	0.009
SF-2	0.004
聚苯乙烯无光珠(平均直径 2.5 μm)	0.125
SOC-3:SOC	
明胶	1.076
2,5-二叔辛基氢醌	0.013
邻苯二甲酸二丁酯	0.039

SF-1	0.009
SF-2	0.004
聚苯乙烯无光珠(平均直径 2.5 μm)	0.125
染料-4	0.054
染料-5	0.108
SOC-4:SOC	
明胶	1.076
2,5-二叔辛基氢醌	0.013
邻苯二甲酸二丁酯	0.039
SF-1	0.009
SF-2	0.004
聚苯乙烯无光珠(平均直径 2.5 μm)	0.125
二氧化钛	1.076
SOC-5:SOC	
明胶	1.076
2,5-二叔辛基氢醌	0.013
邻苯二甲酸二丁酯	0.039
SF-1	0.009
SF-2	0.004
聚苯乙烯无光珠(平均直径 2.5 μm)	0.125
染料-4	0.054
染料-5	0.108

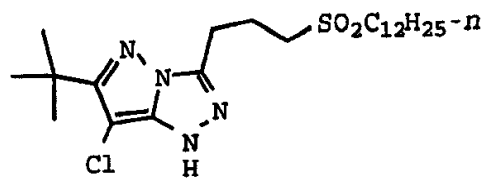
结构式



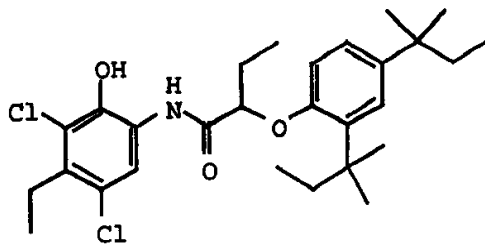
Y-1



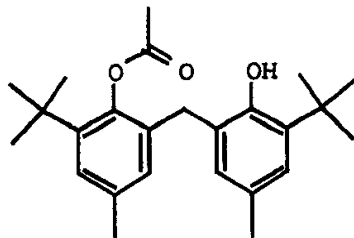
Y-2



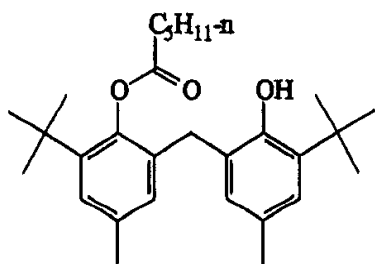
M-1



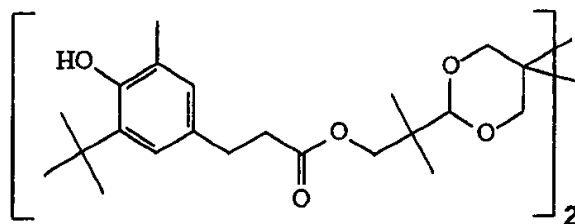
C-1



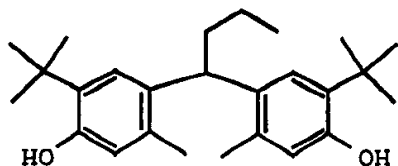
ST-1



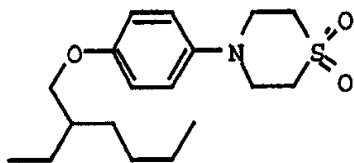
ST-2



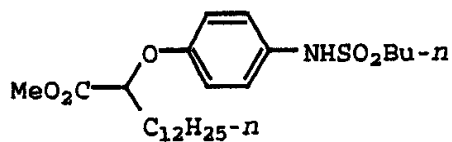
ST-3



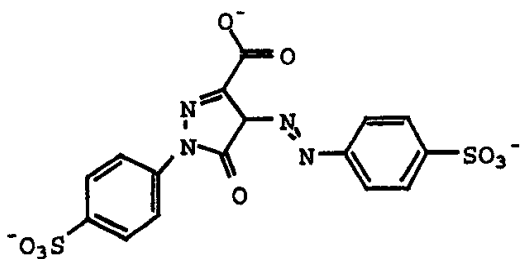
ST-4



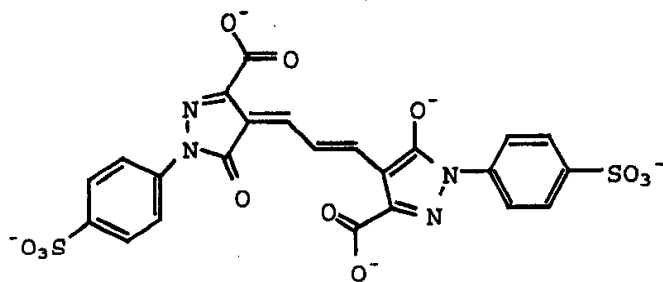
ST-5



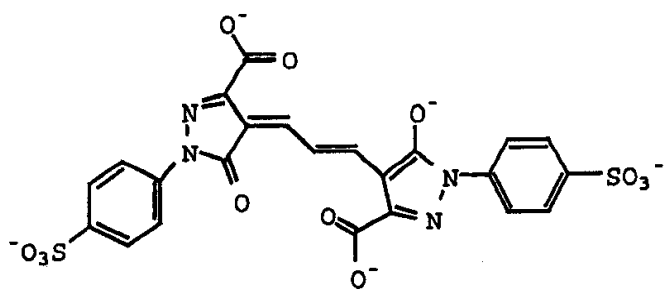
ST-6



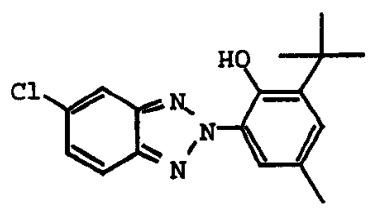
染料-1



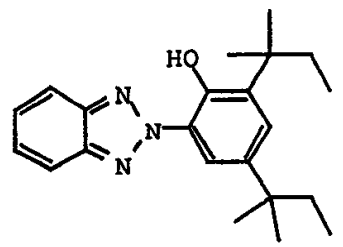
染料-2



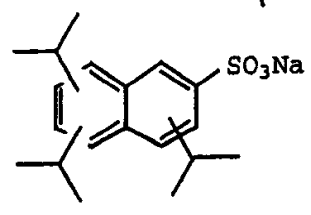
染料-3



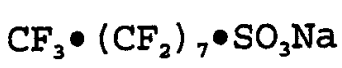
UV-1



UV-2



SF-1



SF-2

5 采用激光感光仪对这些样品进行分色曝光并采用标准 RA-4 方法 (显影时间 45 s) 进行冲洗。在下表中, 肩部 3 和肩部 6 是相对速度点慢 0.3 和 0.6log E 测定的密度。速度点的定义是在 D_{min} 之上 0.8 的密度处的速度, 其中 D_{min} 是未曝光照相元件冲洗后获得的最小密度。

表 6

变型	说明	肩部 3 (RGB)	肩部 6 (RGB)
2-1	对比 (无 AHU 或 TEL)	1.54, 1.36, 1.48	2.17, 1.86, 2.08
2-2	对比 (AHU)	1.19, 1.11, 1.27	1.42, 1.36, 1.62
2-3	本发明 (无 AHU 或 TEL)	2.10, 1.78, 2.04	2.87, 2.30, 2.91
2-4	本发明 (AHU + TEL)	1.61, 1.37, 1.57	2.31, 1.85, 2.30
2-5	本发明 (AHU + TEL)	1.74, 1.47, 1.67	2.53, 1.98, 2.45
2-6	本发明 (AHU + TEL)	1.72, 1.43, 1.63	2.46, 1.92, 2.34

现有技术涂层结构 2-1 已证明是不合格的, 因为当在如由于照相
 介质背后的反光压纸卷筒所致具有的非受控反向散射的设备中进行
 曝光时, 产生不均匀密度。当在结构中加入防光晕层时, 正如实施
 例 2-2 所示, 据发现, 上标度 (upper scale) 密度会明显减少 (见表 6)。
 在结构中只加入 TEL 时, 上标度密度与对比例相比明显提高 (参见本
 发明实施例 2-3 相对对比例 2-1)。上标度密度的增加使得有可能大
 大减少涂布的银量却达到相同目标密度。虽然该实施方案能在许多印
 片设备中给出很好的结果, 但是对某些印片机中不希望的反向散射仍
 然不能提供足够的防护。然而, 加入影调增强层 (对比实施例 2-4 ~
 2-6 相对对比例 2-1 和 2-2), 可发现上标度密度能够不借助过量增加
 银覆盖量而得以恢复。

影调增强层与防光晕层的组合运用提供了图象印片期间的稳健
 性, 而无论印片机设计中发现的或由于磨损造成的潜在反向散射是如
 何。

最后, 由于是双面涂药的感光卤化银涂层, 本发明显影时间为 45
 s, 相比之下现有技术透射显示材料的显影时间长达 110 s, 这是因
 为现有技术材料仅在顶面采取厚重覆盖量的缘故。45 s 显影时间的
 显著商业价值在于, 本发明显示材料可提高昂贵冲洗设备的生产率。

说明书附图

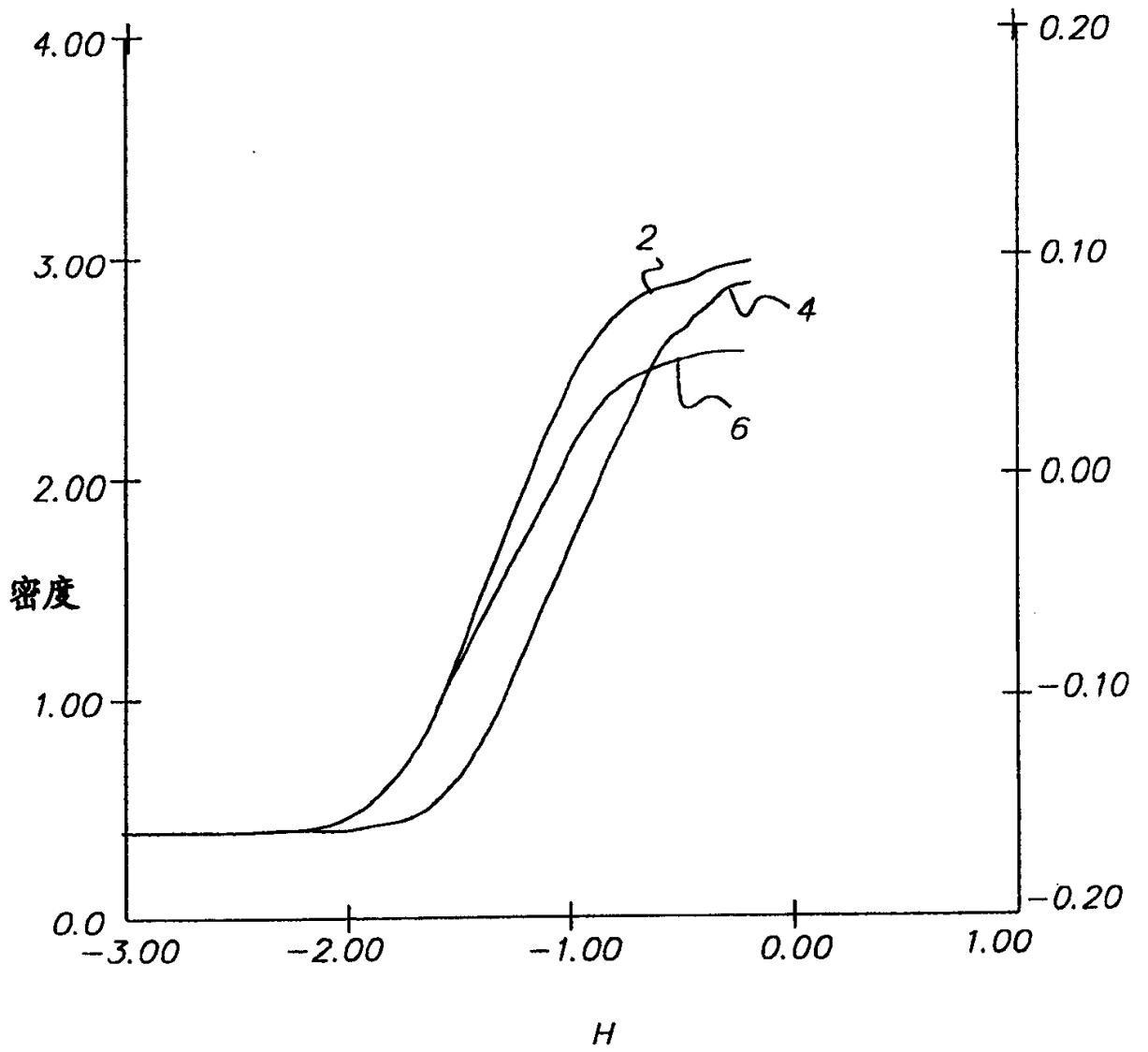


图 1

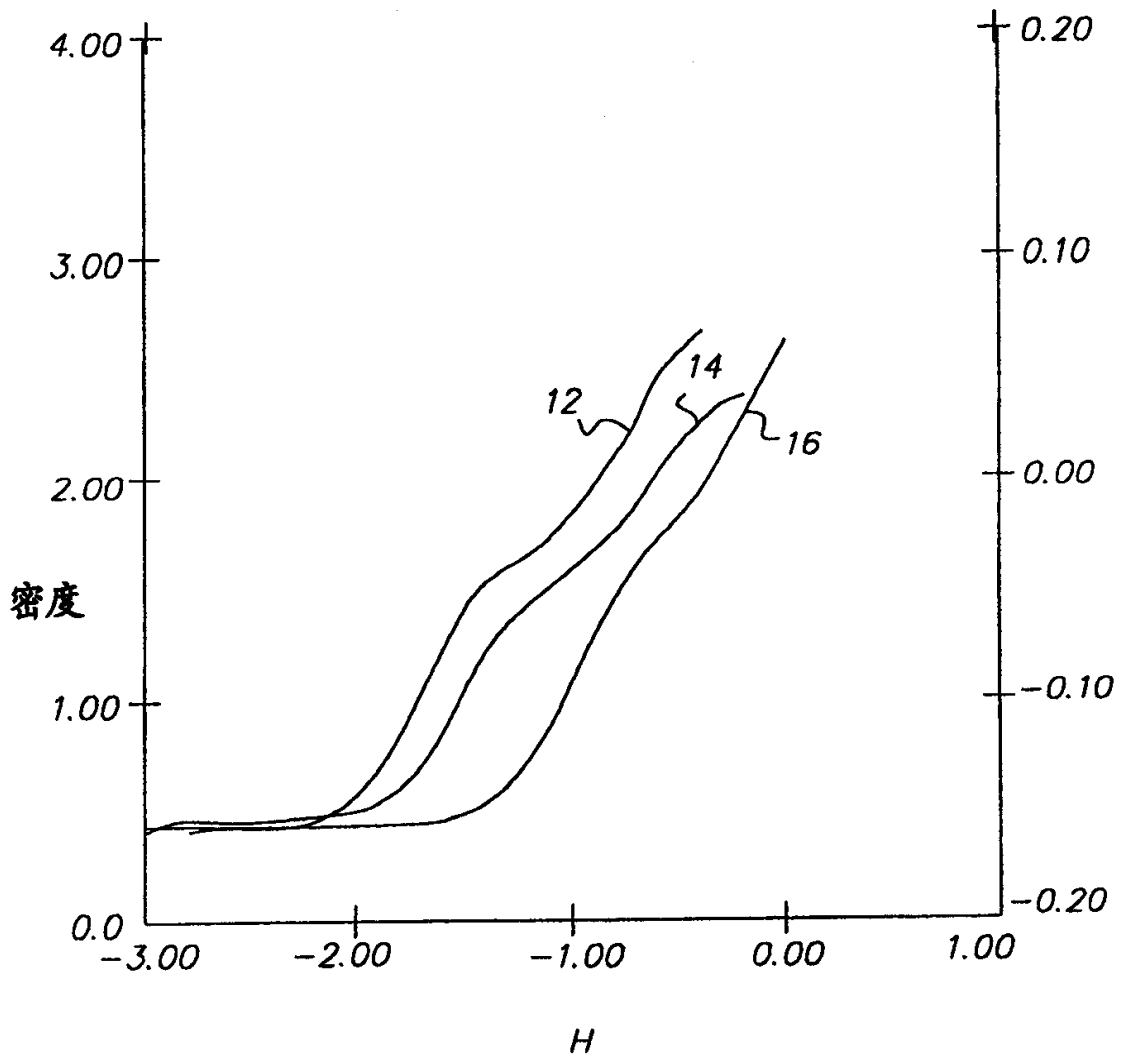


图 2

01.12.08

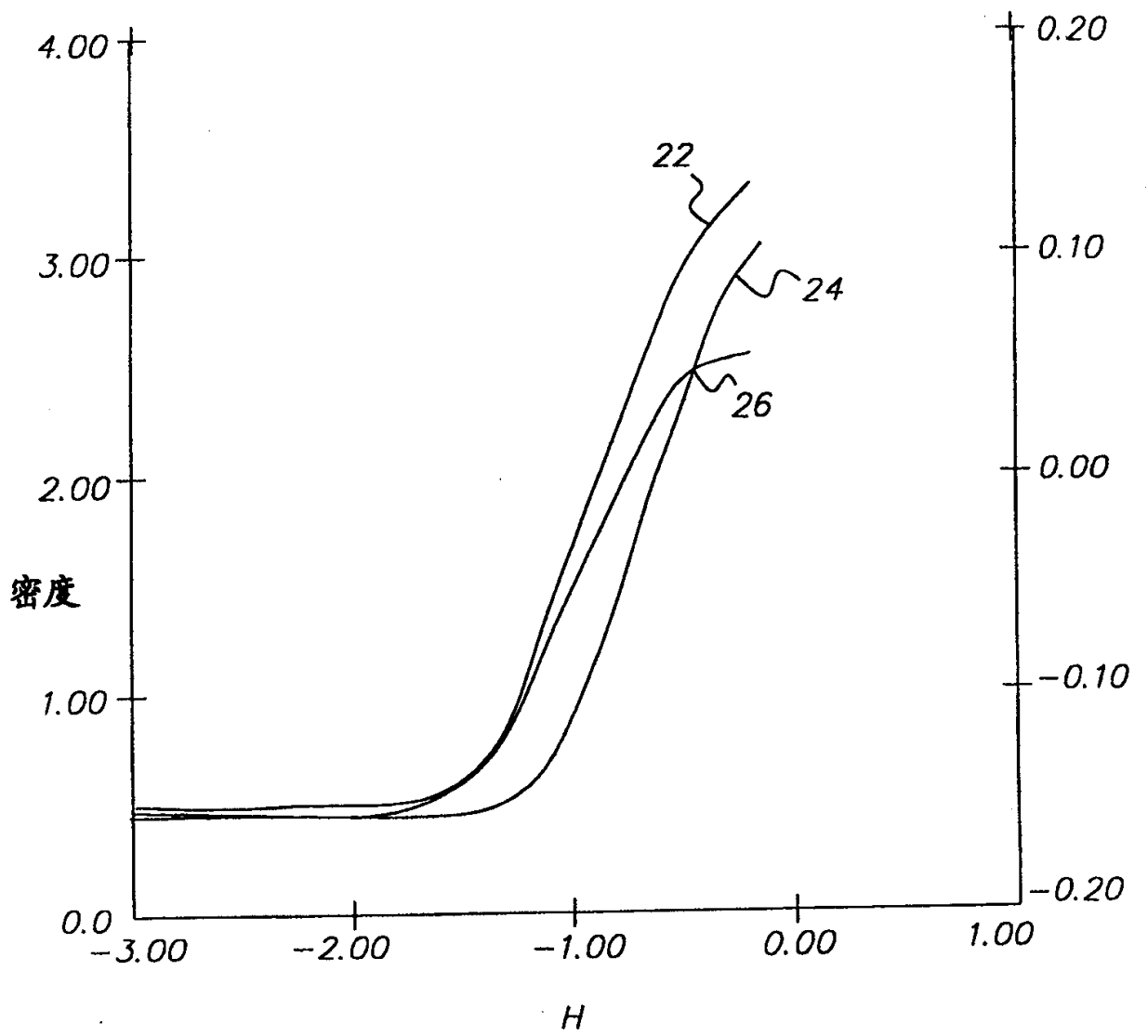


图 3